

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SECONDA FACOLTA' DI INGEGNERIA

CON SEDE A CESENA

CORSO DI LAUREA

IN INGEGNERIA MECCANICA

Sede di Forlì (Classe 10)

ELABORATO FINALE DI LAUREA TRIENNALE

In Tecnologia Meccanica

**Studio dell'effetto di cicli termici su materiali CFRP (Carbon Fiber Reinforced
Polymer) attraverso prove di caratterizzazione statica**

CANDIDATO

Sara Barucci

RELATORE

Prof. Lorenzo Donati

Anno Accademico 2011/2012

Sessione IIa

KEY WORDS

CFRP

Cicli termici

Invecchiamento

Caratterizzazione statica

L'uomo che è cieco alle bellezze della natura ha perduto metà del piacere di vivere

Cit. Sir Robert Baden Powell

INDICE

Introduzione	10
CAPITOLO 1 I materiali compositi.....	14
1.1 Classificazione	15
1.2 I CFRP	17
1.2.1 Le fibre in carbonio.....	19
1.2.2 Le matrici	20
1.2.3 I prepregs	24
CAPITOLO 2 Degradazione delle proprietà meccaniche dei CFRP	27
2.1 Invecchiamento ambientale.....	28
2.2 Effetto della temperatura.....	30
CAPITOLO 3 Prove condotte.....	31
3.1 Campagna sperimentale	32
3.2 Produzione di CFRP per le prove	33
3.2.1 Classificazione dei provini.....	35
3.3 Cicli termici.....	38
3.4 Prove di caratterizzazione	39
3.4.1 Prova di compressione ASTM D 3410	39
3.4.2 Prova di flessione su tre punti UNI EN ISO 14125	42
3.4.3 Prova di taglio interlaminare UNI EN ISO 14130.....	45
3.5 Risultati delle prove ed elaborazione dati	48
CAPITOLO 4 Conclusioni	60
BIBLIOGRAFIA	62

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 proprietà di alcuni compositi.....	18
Tabella 2 Proprietà di alcuni tipi di fibre	19
Tabella 3 Proprietà delle principali resine termoindurenti e termoplastiche	23
Tabella 4 Misure dei provini per compressione.....	36
Tabella 5 Misure medie dei provini per compressione	36
Tabella 6 Misure dei provini per flessione.....	37
Tabella 7 Misure medie dei provini per flessione.....	37
Tabella 8 Misure dei provini per taglio interlaminare	37
Tabella 9 Misure medie dei provini per taglio interlaminare.....	38
Tabella 10 Raggi dei cilindri di sostegno per la prova di flessione in tre punti.....	43

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 Ponte pedonale di Aberfeldy	11
Figura 2 Diagramma TTT nel processo di curing	22
Figura 3 Esempio di sacco a vuoto	26
Figura 4 Curva tensione/deformazione schematizzata.....	27
Figura 5 Effetto dell'invecchiamento sul comportamento a creep di un provino composito	29
Figura 6 Andamento della tensione e deformazione a rottura con l'invecchiamento.....	29
Figura 7 Andamento delle proprietà elastiche nell'invecchiamento: modulo di Young e coefficiente di Poisson	29
Figura 8 Cicli	32
Figura 9 Sacco a vuoto pronto per la cura in autoclave	33
Figura 10 Ciclo di cura.....	34
Figura 11 Sega Circolare.....	34
Figura 12 Provini tagliati	35
Figura 13 Fornetto elettrico.....	38
Figura 14 Congelatore alimentare.....	38
Figura 15 Fixture di compressione.....	40
Figura 16 Allineamento provino con le ganasce sulla dima	40
Figura 17 Caratteristiche rotture a compressione accettabili	41
Figura 18 Alcune serie di provini rotti a compressione	42
Figura 19 Settaggio della prova di flessione	43
Figura 20 Particolare del fissaggio del provino nella prova di flessione	43
Figura 21 Inizio di rottura a flessione delle fibre in trazione.....	45
Figura 22 Caratteristiche rotture a flessione accettabili.....	45
Figura 23 Particolare di un provino per la prova di taglio interlaminare verniciato.....	46
Figura 24 Particolare del sostegno per i cilindri nella prova di taglio interlaminare.....	46
Figura 25 Caratteristiche rotture a taglio interlaminare accettabili.....	47
Figura 26 Grafici della serie a cicli 0 e dei singoli provini a cicli 0 testati a compressione.....	48
Figura 27 Grafici della serie a cicli 1 e dei singoli provini a cicli 1 testati a compressione.....	48
Figura 28 Grafici della serie a cicli 3 e dei singoli provini a cicli 3 testati a compressione.....	49
Figura 29 Grafici della serie a cicli 6 e dei singoli provini a cicli 6 testati a compressione.....	49
Figura 30 Grafici della serie a cicli 12 e dei singoli provini a cicli 12 testati a compressione.....	49
Figura 31 Grafici della serie a cicli 24 e dei singoli provini a cicli 24 testati a compressione.....	49
Figura 32 Grafici della serie a cicli 48 e dei singoli provini a cicli 48 testati a compressione.....	50
Figura 33 Grafici della serie a cicli 66 e dei singoli provini a cicli 66 testati a compressione.....	50
Figura 34 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a compressione.....	50
Figura 35 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a compressione.....	50
Figura 36 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a compressione.....	51
Figura 37 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a flessione.....	51
Figura 38 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a flessione.....	51
Figura 39 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a flessione.....	51
Figura 40 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a taglio.....	52
Figura 41 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a taglio.....	52
Figura 42 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a taglio.....	52
Figura 43 Grafici degli andamenti delle tensioni di rottura a compressione	53
Figura 44 Grafici dell'andamento del modulo di elasticità a compressione.....	54
Figura 45 Grafici dell'andamento delle tensioni di rottura a flessione	55
Figura 46 Grafici dell'andamento delle deformazioni massime a flessione	56
Figura 47 Grafici dell'andamento del modulo di elasticità a flessione	57
Figura 48 Grafici dell'andamento delle tensioni di rottura a taglio interlaminare	58
Figura 49 Grafici dell'andamento degli spostamenti massimi nella prova di taglio	59

Introduzione

Gli uomini hanno avuto a che fare con materiali compositi lungo l'intero arco della storia. In effetti, la tecnologia é partita da materiali organici naturali, disomogenei ed anisotropi, quali il legno, l'osso, la pelle; anzi, uno dei più antichi materiali da costruzione, l'impasto di paglia ed argilla, è un composito la cui idea di fondo é esattamente quella dei compositi avanzati: sfruttare la resistenza a tensione delle fibre, lasciando ad una matrice, di qualità meccanica inferiore, il compito di tenerle nella forma voluta.

I materiali compositi si sono rivelati particolarmente adatti nelle applicazioni strutturali. Il loro sviluppo, che ha preso piede dagli anni '50, è stato legato essenzialmente alle industrie aerospaziali ed aeronautiche, dove la possibilità di utilizzare materiali ad elevate proprietà meccaniche, con un peso specifico contenuto, ne ha decretato un successo straordinario. A partire dagli anni '70 elementi strutturali in materiali compositi sono stati utilizzati in veicoli militari, per i quali gli elevati costi di produzione non erano considerati deterrenti per l'applicazione.

In questa fase di sviluppo, l'interesse della ricerca nel settore è stato concentrato sull'ottimizzazione delle proprietà meccaniche della struttura in materiale composito. Lo studio delle relazioni tra proprietà meccaniche (sostanzialmente quelle elastiche) dei costituenti e quelle della struttura, ha portato allo sviluppo di teorie sulla meccanica dei materiali compositi. Essenzialmente, si è lavorato su due livelli: la micromeccanica, nella quale le interazioni tra i costituenti sono state analizzate su scala microscopica, e la macromeccanica, nella quale è stata analizzata, a livello macroscopico, la risposta ai carichi dell'elemento strutturale in composito. Con lo sviluppo delle tecnologie e la riduzione dei costi, tali materiali hanno trovato sempre maggiori spazi di applicazione anche nell'aviazione civile. Tuttavia le caratteristiche di processabilità, con operazioni energeticamente efficienti, rendono questa classe di materiali interessante per un'applicazione più diffusa (industria automobilistica, elettrotecnica, edilizia).

Nel campo edilizio un esempio storico delle potenzialità dei compositi è il ponte pedonale di Aberfeldy.

Il ponte è interamente costruito in materiale composito, in particolare profili pultrusi in fibra di vetro con matrice poliestere. La parte sospesa ha una lunghezza di 113m, una campata centrale di 63m, tra due laterali di 17,5m. La struttura è sostenuta da due torri ad “A” in composito. La carreggiata è sospesa da tiranti realizzati in composito con fibre di Kevlar. Le prestazioni del ponte sono continuamente controllate per la creazione di una banca dati sugli elementi strutturali.



Figura 1 Ponte pedonale di Aberfeldy

Lo sforzo attuale è nell’ampliamento del mercato per i compositi.

In campo sportivo, la diffusione dei materiali compositi, è stata assai repentina ed ha abbracciato una grande quantità di discipline, in cui la leggerezza degli attrezzi impiegati poteva consentire minore sforzo all’atleta e migliori risultati. Si hanno così racchette da tennis, sci, canoe da discesa fluviale, canne da pesca, mazze da golf e da hockey, archi e frecce, giavellotti e aste per salto, telai e ruote per biciclette, bob ecc.

In campo industriale fibre secche e materiali compositi vengono già utilizzati per scopi anche molto dissimili. Si va dal rivestimento di serbatoi per gas o liquidi in pressione, conduttori per aria condizionata, condotti criogenici, all’avvolgimento di rinforzo di tubi di gomma flessibili, tubi ad alta pressione, nonché di cavi elettrici, telefonici e a fibre ottiche. Le fibre aramidiche sono utilizzate come elemento resistente di cinghie di trasmissione e dentate, di nastri trasportatori resistenti alla corrosione e stanno prendendo sempre più piede nella costruzione di funi di ormeggio, cavi e corde, in cui riescono a condensare resistenza (pari alle funi di acciaio) basso allungamento, leggerezza e lunga durata. Ancora, vengono utilizzate per la realizzazione di guanti, coperte e grembiuli per la protezione contro tagli e scalfitture nell’industria del vetro e dei metalli, per i boscaioli, saldatori, macellai e perfino chirurghi.

Caratteristica peculiare propria unicamente delle fibre aramidiche è la grossa resistenza all’impatto, ossia la capacità di assorbire senza danno grandi sollecitazioni dinamiche.

Le industrie specializzate in protezione balistica ne hanno approfittato subito per avviare la produzione di giubbotti antiproiettile, schermi e blindature vere e proprie, protezioni di auto diplomatiche e per il trasporto di personalità, furgoni portavalori, sportelli bancari, divisorie di separazione settori negli aerei, valigette e veicoli militari.

Pannelli rigidi di forte spessore costituiscono poi la blindatura di navi da guerra, motovedette, elicotteri militari, carri armati ed elmetti.

I materiali compositi trovano poi un buon campo di applicazione nelle parti di macchinari dotati di moto rotatorio o alternativo, in cui la bassa inerzia del componente può consentire movimenti più rapidi e risparmio di energia (rulli, spolette e altre parti di telai per tessitura).

Le fibre di carbonio, per il loro buon coefficiente di attrito, che aumenta con la temperatura, sono ottimali per la realizzazione di dischi freni e frizione, permettendo l'eliminazione dei materiali a base di amianto, dannosi per la salute. Queste hanno un'altra particolare proprietà: quella di essere trasparenti alle radiazioni, per questo vengono impiegate nel settore nucleare (sia ingegneristico, che medico), ogni qual volta sia necessario operare misurazioni tramite radiazioni, e si abbia necessità di dispersioni o interferenze minime. Il caso più comune in campo medico è rappresentato dai lettini o dai piani per radiografie o schermografie. Recentemente anche la medicina ortopedica ha iniziato a utilizzare i materiali compositi avanzati nella realizzazione di componenti sostitutivi di parti del corpo umano.

Nonostante tutta questa serie di ottime caratteristiche meccaniche e fisiche, le applicazioni dei materiali compositi avanzati sono ben al di sotto delle previsioni di pochi anni fa. C'è stato un grande aumento dei settori che hanno introdotto i compositi nella realizzazione dei loro componenti, ma viceversa non si è concretizzata una vera produzione di serie relativa alle fibre ad alta resistenza.

Primo elemento che ha frenato l'espansione di questi nuovi prodotti è, come detto per il settore aeronautico, la mancanza di una banca dati sufficientemente attendibile sul comportamento dei compositi, per cui i progettisti preferiscono ancora contare su materiali con proprietà decisamente note e costanti, piuttosto che su materiali con proprietà più elevate, ma dal comportamento incerto nell'arco di vita del componente. In secondo luogo i compositi sono ancora molto penalizzati dalle tecnologie di trasformazione.

La necessità di lunghi interventi a mano (effettuati tra l'altro da personale altamente specializzato), riduce la produttività ed innalza molto il costo finale del componente, inoltre compromette ulteriormente la ripetibilità delle caratteristiche meccaniche del manufatto. Le proprietà finali di tali materiali sono collegate non solo alla composizione chimica ed alla struttura, ma anche alla tecnologia di produzione. La complessità delle trasformazioni chimico-fisiche coinvolte nel processo produttivo rendono strettissimo il legame tra proprietà del materiale e tecnologia di produzione. Risulta pertanto cruciale la conoscenza delle caratteristiche fondamentali dei materiali per le applicazioni future, ma anche per uno sviluppo di una produzione efficiente e sempre meglio attuabile.

Attualmente negli Stati Uniti vi sono tre organismi che si occupano della normazione dei compositi nelle costruzioni: la commissione ACI (American Concrete Institute), la ASTM (American Society for Testing and Materials) e il Composite Institute. In Europa è ancora in fase di sviluppo la redazione di un quadro normativo completo.

L'intento di questa tesi è fornire un andamento di alcune proprietà dei materiali compositi in fibra di carbonio, CFRP, utilizzati soprattutto nell'ambito aeronautico e navale, esposti quindi a condizioni ambientali specifiche, cioè di variazione ciclica della temperatura. Lo studio è effettuato sulle prove di caratterizzazione statica di compressione, flessione in tre punti e taglio interlaminare, che generano risultati sulla resistenza delle fibre e della matrice e sul modulo elastico a compressione e trazione del composito.

Nel cap. 1 si introducono i materiali compositi, ponendo attenzione alla tipologia dei CFRP poi esaminati, alle loro componenti (fibre di carbonio e matrice), alla formatura e alle caratteristiche note.

Nel cap. 2 si fornisce un quadro delle conoscenze del decadimento delle proprietà e del comportamento dei compositi esposti a cicli di temperatura fra i -20° e i $+80^{\circ}$ C.

Nel cap. 3 si espongono le prove condotte di compressione, flessione su tre punti e taglio interlaminare, indicando procedimento, normative di riferimento, grandezze e caratteristiche dei provini esaminati, dati raccolti e la loro elaborazione grazie a fogli di lavoro Excel, riportati nei relativi grafici.

Nel quarto capitolo sono presentate le conclusioni dello studio, possibili sviluppi futuri e accorgimenti per la riduzione degli effetti di cicli termici sui compositi.

CAPITOLO 1 I materiali compositi

I materiali compositi, di solito non presenti in natura, sono il risultato di una combinazione tridimensionale di almeno due costituenti, tra loro chimicamente differenti, con un'interfaccia di separazione.

L'unione così ottenuta vanta proprietà fisico-chimiche non riscontrabili nei singoli materiali.

I compositi si distinguono dai metalli, in quanto si tratta dell'unione di elementi tra loro differenti per composizione o forma, dove ciascun costituente mantiene la propria identità nel composto finale, senza dissolversi o fondersi completamente nell'altro.

La struttura consiste tipicamente in un rinforzo, che ne caratterizza la struttura interna, una matrice, che ne definisce la forma globale e, a volte, leganti, che garantiscono la coesione all'interfaccia fra i primi due costituenti.

La matrice mantiene i materiali di rinforzo in posizione, poiché questi sono di solito discontinui fra loro, ed ha anche la funzione di trasferimento dei carichi. Il rinforzo è molto più rigido e resistente e dà al composito le caratteristiche per il quale esso è conosciuto.

In generale, i rinforzi possono essere: particelle (elementi privi di sviluppo preferenziale in una direzione), fibre (elementi sviluppati secondo una direzione preferenziale), scaglie, riempitivi e lamine o lastre (elementi a sviluppo bidimensionale).

Le proprietà dei materiali compositi dipendono in modo particolare dalla forma e dalla disposizione delle componenti disomogenee, incluse nella matrice; esse sono anche funzione della frazione di volume occupato e delle caratteristiche delle interfacce, che si creano tra i diversi costituenti.

La maggior parte di tali materiali moderni combinano una matrice in resina termoindurente, con rinforzi in fibra, oltre a cellule quali schiume dure e strutture a nido d'ape (honeycomb).

Rinforzi comunemente usati sono il vetro, il carbonio e le fibre aramidiche.

Una scelta oculata dei tipi di rinforzo permette di tarare le caratteristiche di forza e resistenza della struttura finale, su quasi ogni esigenza richiesta dal prodotto finito.

Un importante risultato è un risparmio di peso, ad esempio, nelle strutture aeronautiche.

Altri vantaggi rispetto ai materiali tradizionali includono l'alta resistenza alla corrosione, e ai carichi di tipo ciclico (fatica) e maggiore durata.

Lo svantaggio principale è legato a costi più elevati.

Scegliendo opportunamente matrici e rinforzi si possono ottenere anche: maggiore rigidità, resistenza agli agenti chimici e all'aggressione di agenti atmosferici e si possono variare le caratteristiche relative alla temperatura di esercizio, alle proprietà di conducibilità elettrica e alla resistenza al fuoco.

Anche in natura si trovano esempi di materiali compositi, quali le ossa, costituite da elementi resistenti in una matrice fragile, e il legno, la cui matrice duttile è rinforzata da fibre di cellulosa.

Un altro esempio è il cemento armato, costituito da una matrice resistente e rigida, il calcestruzzo, nella quale sono dispersi elementi elastici nella forma di tondini di acciaio, che conferiscono resistenza a flessione e trazione, mentre il calcestruzzo resiste bene alla compressione.

1.1 Classificazione

I materiali compositi possono essere classificati in base alla geometria e forma del rinforzo, in tal caso abbiamo: a fibre, a scaglie, a particelle, con riempitivo, a lamine; o in base al tipo di matrice: metallica, ceramica, polimerica.

I più impiegati sono solitamente i compositi a fibre, costituiti generalmente da una matrice elastica, poco pesante, spesso tenace, ma a bassa resistenza meccanica, rinforzata mediante fibre ad alta resistenza, rigide, ma fragili.

Secondo la definizione ASTM, è detto filamento qualsiasi materiale con rapporto fra la minima lunghezza e massima dimensione trasversale 10:1, e con massima dimensione trasversale inferiore al millimetro; una fibra è uno più filamenti riuniti insieme in modo ordinato.

Dato che in sezioni ridotte la possibilità che si verifichino imperfezioni diminuisce, i valori limite delle proprietà meccaniche si hanno utilizzando le fibre sotto forma di filamenti monocristallini o whiskers.

Le fibre utilizzate possono essere lunghe (e continue) o corte.

Le prime, in teoria, assicurano la trasmissione del carico dal punto di applicazione al vincolo, in pratica possono aversi sezioni difettose a causa di tensioni residue nel processo di fabbricazione, perciò serve un materiale che funga da matrice per distribuire le sollecitazioni sul rinforzo uniformemente, e che protegga le fibre dal contatto con ambienti aggressivi.

Le seconde possono avere resistenza prossima a quella teorica del materiale, ma quella globale sarà minore, in quanto nel trasferimento dei carichi è, per forza, maggiormente coinvolta la matrice.

Va, però, evidenziato, che le fibre lunghe sono adatte all'esecuzione di componenti assialsimmetrici o semplici, mentre le fibre corte consentono la modellazione di forme più irregolari. La sezione è solitamente circolare piena, ma esistono fibre circolari cave o di sezione poligonale.

Le proprietà meccaniche del composito sono fortemente influenzate dall'orientamento delle fibre, come è intuitivo, la resistenza in una direzione è proporzionale al numero di fibre, per unità di volume, orientate in quella direzione. Mentre la distribuzione casuale di fibre corte garantisce una resistenza più bassa, ma più uniforme.

Le matrici più utilizzate con le fibre sono costituite da materiali termoplastici o termoindurenti, come spiegato in seguito.

Le scaglie, o flakes, sono particelle piatte a forma di "squama di pesce". I vantaggi che presentano sono la quasi isotropia delle proprietà meccaniche in un piano parallelo alle scaglie (anch'esse parallele fra loro) e la possibilità di ottenere materiali più compatti, quindi con trasmissione ridotta di liquidi, umidità, ecc.

Alcuni esempi di applicazione sono: i compositi con scaglie di mica, utilizzati come dielettrici e i compositi a scaglie di vetro, in matrici di materiale plastico per la realizzazione di parabrezza, ogive di missili, ecc.

I compositi a fibre lunghe vengono sovente combinati per uniformare la resistenza nelle diverse direzioni, realizzando sovrapposizioni di strati con le fibre orientate diversamente e ottenere un laminato con proprietà simili in tutta una giacitura. Un problema frequente di queste strutture è la delaminazione, cioè il distacco di uno o più strati, che si può equiparare a un difetto puntuale, o una cricca microscopica, che si propaga su una direzione preferenziale nel materiale. La frattura può avanzare fra due diversi strati, che si separano come fogli di carta, o perpendicolarmente alle fibre: il risultato dipende dal comportamento della fibra, che può sfilarsi dalla matrice, o restare intatta e unire le due parti, nel caso in cui la frattura si sia propagata alla superficie di interfaccia fra i due componenti;

I materiali detti a “sandwich” sono formati da strati di compositi a fibre, frapposti ai quali si trovano strati di elementi a nido d’ape o spugne rigide, per ottenere una buona compensazione delle rigidità. Un’applicazione caratteristica è quella dei paraurti d’automobile, costruiti con questa tecnologia.

1.2 I CFRP

I materiali compositi rinforzati in fibra, consistono in fibre ad alta resistenza e modulo elastico, incluse o legate alla matrice, con un’interfaccia di separazione.

In generale, le fibre sopportano i carichi, mentre la matrice le tiene nella posizione ed orientamento desiderati, oltre a trasferire i carichi, e le protegge da danni ambientali o alte temperature, ecc, di cui si tratterà più diffusamente al capitolo 2.

La forma più comune in cui vengono utilizzati sono i laminati, che sono prodotti sovrapponendo strati sottili di fibre e matrice e consolidandoli allo spessore desiderato.

L’orientamento delle fibre in ogni piano, così come la sequenza di sovrapposizione di ogni piano nel laminato, possono essere controllati per generare un ampio raggio di proprietà chimiche e meccaniche. Inoltre si possono avere fibre continue tutte nella stessa direzione, o in ogni piano diverse direzioni, o fibre discontinue, anch’esse allineate o random.

Per la loro bassa densità, rapporto peso-resistenza e resistenza a fatica, i compositi in fibra sono emersi come categoria principale utilizzata in impieghi strutturali e hanno sostituito i metalli in molti componenti con criticità di peso nell'aeronautica, automobilismo e altre industrie.

I metalli strutturali sono considerati isotropi, mentre le proprietà meccaniche dei compositi in fibra dipendono fortemente dalla direzione in cui si testano, rispetto a quella delle fibre.

Una simile dipendenza si è vista anche per le proprietà termiche, come la conduttività e il coefficiente di espansione termica.

Rinforzi bi o multi- direzionali forniscono un maggiore bilanciamento delle proprietà, anche se leggermente inferiori agli unidirezionali, comunque rappresentano un vantaggio rispetto ai metalli.

I compositi di cui si è studiato il comportamento in questa tesi sono compositi a matrice polimerica rinforzati in fibra di carbonio continua, ovvero i CFRP (carbon fiber reinforced polymer).

La produzione consiste nel mettere un grande numero di fibre di carbonio allineate lungo la stessa direzione, su un piano della matrice e il successivo con l'orientamento delle fibre desiderato, rispetto le precedenti, oppure fibre già diversamente orientate nello stesso piano, come nel nostro caso, a 90° fra loro, ottenendo così un laminato pw (plain width).

Parametri	Vetroresina	Grafite	Kevlar 49
V_f	0.6	0.6	0.6
ρ (Kg/m ³)	2080	1530	1350
E_l (MPa)	45000	134000	85000
E_t (MPa)	12000	7000	5600
G_{lt} (MPa)	4500	4200	2100
ν_{lt}	0.3	0.25	0.34
α_l (°C ⁻¹)	0.7×10^{-5}	-0.12×10^{-5}	-0.4×10^{-5}
α_t (°C ⁻¹)	2×10^{-5}	3.4×10^{-5}	5.8×10^{-5}
σ_{lT} (MPa)	1250	1270	1410
σ_{lC} (MPa)	600	1130	280
σ_{tT} (MPa)	35	42	28
σ_{tC} (MPa)	141	141	141
τ_{ltR} (MPa)	63	63	45

Tabella 1 proprietà di alcuni compositi

1.2.1 Le fibre in carbonio

Le fibre sono i principali costituenti di un composito, occupano la maggior parte del volume e sopportano principalmente i carichi. La scelta giusta delle fibre, la loro lunghezza, la loro porzione nel composito e l'orientamento, è molto importante, poiché influenza molte caratteristiche del laminato, come: densità, resistenza a trazione e modulo elastico, resistenza a compressione e modulo, resistenza a fatica oltre al modo di rottura a fatica, conduttività elettrica e termica e costo.

Dati i diametri veramente piccoli dei filamenti, la forma commerciale più comoda è in fasci, prodotti raccogliendo un grande numero di filamenti continui in forma attorcigliata, detta yarn, oppure non attorcigliata, tow, per le fibre di carbonio.

Fra i vantaggi della fibra in carbonio ci sono un eccezionale rapporto peso/resistenza a trazione e peso/modulo di elasticità, coefficienti di espansione termica (CTE) bassi (che consentono stabilità dimensionale in applicazioni come antenne per lo spazio), alta resistenza a fatica e alta conduttività termica. Gli svantaggi: una bassa deformazione a rottura, poca resistenza agli impatti e un alto coefficiente di conduttività elettrica.

Properties of Fibers and Conventional Bulk Materials

Material	Diameter (μm)	Density (ρ) (g/cm^3)	Tensile Modulus (E) (GPa)	Tensile Strength (σ) (GPa)	Specific Modulus (E/ ρ)	Specific Strength	Melting Point ($^{\circ}\text{C}$)	% Elongation at Break	Relative Cost
Fibers									
E-glass	7	2.54	70	3.45	27	1.35	1540+	4.8	Low
S-glass	15	2.50	86	4.50	34.5	1.8	1540+	5.7	Moderate
Graphite, high modulus	7.5	1.9	400	1.8	200	0.9	>3500	1.5	High
Graphite, high strength	7.5	1.7	240	2.6	140	1.5	>3500	0.8	High
Boron	130	2.6	400	3.5	155	1.3	2300	—	High
Kevlar 29	12	1.45	80	2.8	55.5	1.9	500(D)	3.5	Moderate
Kevlar 49	12	1.45	130	2.8	89.5	1.9	500(D)	2.5	Moderate
Bulk materials									
Steel		7.8	208	0.34–2.1	27	0.04–0.27	1480	5–25	<Low
Aluminum alloys		2.7	69	0.14–0.62	26	0.05–0.23	600	8–16	Low

Tabella 2 Proprietà di alcuni tipi di fibre

1.2.2 Le matrici

I compositi plastici, quelli la cui matrice è costituita da una materia plastica, sono senza dubbio i più noti e diffusi sia per le loro modalità di applicazione, alla portata anche di coloro che non dispongono di tecnologie sofisticate, che dei costi in continua diminuzione. Hanno oggi soppiantato altri materiali in una vasta gamma di applicazioni.

Si possono classificare le matrici di possibile uso nei compositi plastici in due tipi fondamentali di resine:

- resine termoindurenti
- resine termoplastiche

Con il nome di termoindurenti si indicano una vasta schiera di materiali plastici, che hanno in comune la proprietà di divenire infusibili ed insolubili, dopo essere stati portati a fusione e successivamente raffreddati. Tale caratteristica deriva dalla formazione a livello molecolare, dopo la prima fusione, di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti, i quali rendono irreversibile il processo. Una classificazione di tali resine può essere fatta in base al campo di temperature alle quali le matrici dovranno lavorare.

Per temperature minori di 250°C si utilizzano le resine epossidiche, che sono le più importanti dato che risultano avere proprietà meccaniche migliori di altri polimeri, ottima adesione alle fibre, buona resistenza chimica, basso ritiro e quindi bassi valori di sollecitazioni residue, associate ad una notevole stabilità termica. Per temperature intermedie, cioè tra i 150° ed i 250°C, si trovano le resine epossidiche standard e le ciclolinfatichiche. Queste ultime risultano le migliori per l'impiego con le fibre di carbonio, poiché possiedono buone proprietà meccaniche oltre ad una buona resistenza a temperature elevate. In generale le resine epossidiche sono maggiormente usate in applicazioni aeronautiche e aerospaziali.

Seguono le resine poliestere, che trovano un'ottima applicazione in unione alle fibre di vetro (vetroresina); queste sono caratterizzate da un basso costo, da un breve tempo di polimerizzazione e da buone caratteristiche meccaniche. Esse sono utilizzate in applicazioni ferroviarie, marine, chimiche ed elettriche.

Per temperature oltre i 250°C si utilizzano le resine fenoliche, che assicurano le stesse proprietà delle resine epossidiche anche ad alte temperature.

Gli svantaggi principali di queste ultime, sono legati alla elevata pressione necessaria durante la polimerizzazione, all'alto contenuto di vuoti ed al caratteristico colore nero. Le resine fenoliche trovano impiego in mezzi di trasporto dove è richiesta una certa resistenza al fuoco.

Si ricordano le resine viniliche, che presentano le stesse peculiarità delle resine poliestere, ma con un legame fibra-matrice più forte; ed i polimeri poliammidici, che mantengono buone proprietà meccaniche, nonostante le alte temperature di esercizio.

Tutte queste matrici sono reticolate tramite un processo chiamato curing, mediante il quale la resina allo stato fluido subisce una serie di trasformazioni, passando per uno stato gelificato o gommoso sino a passare allo stato vetroso. La Figura 2 mostra il diagramma di stato generalizzato TTT (Time-Temperature-Transformation), ottenuto da esperimenti isotermici, di un tipico processo che non coinvolge separazioni di fase. Si vedano i quattro distinti stati del materiale (liquido, elastomero, vetro non gelificato e gelificato), che si incontrano durante il "curing". Si possono riscontrare tre temperature critiche. Esse sono: $T_{g\infty}$, la temperatura massima di transizione vetrosa per sistemi completamente vulcanizzati; $gelT_g$ la temperatura isotermica alla quale la gelificazione e la vetrificazione avvengono simultaneamente; e la T_{gr} , la temperatura di transizione vetrosa dei reagenti.

Se un materiale è vulcanizzato isotermicamente sopra la $T_{g\infty}$, il liquido gelifica per formare un elastomero, ma non vetrifica in assenza di degradazione. Una cottura isotermica ad una temperatura intermedia tra la $gelT_g$ e la $T_{g\infty}$ causa invece, prima la gelificazione e poi la vetrificazione. Se le reazioni chimiche sono smorzate dalla vetrificazione, ne segue che la resina non sarà completamente polimerizzata. Alla temperatura di $gelT_g$, si ha vetrificazione appena il materiale gelifica. A temperatura al disotto della $gelT_g$, ma sopra la T_{gr} , il liquido viscoso può vetrificare semplicemente tramite un aumento del peso molecolare e, se le reazioni chimiche sono congelate dalla vetrificazione, il materiale non gelifica.

Nella figura 2 si nota che il tempo che occorre per passare allo stato vetroso fra la T_{gr} e la $gelT_g$ passa attraverso un massimo. Questo comportamento riflette la competizione nella dipendenza dalla viscosità, dalla temperatura e dal tempo del sistema.

Se la temperatura di immagazzinamento è sotto la $gelT_g$, il fluido si converte in un solido vetrificato di basso peso molecolare stabile, ma che può essere ancora liquefatto tramite calore e, quindi, vulcanizzato.

Sopra la $gelT_g$ il materiale immagazzinato avrà invece una vita finita per i susseguenti processi. In generale, se la $T_{curing} < T_{g\infty}$ il materiale vetrifica e non è possibile una conversione chimica completa. Di solito il materiale viene post-cured sopra la $T_{g\infty}$ per sviluppare l'optimum delle proprietà. Per alcuni materiali la $T_{g\infty}$ può essere sopra i limiti di stabilità termica, nel qual caso non è ottenibile la completa conversione chimica.

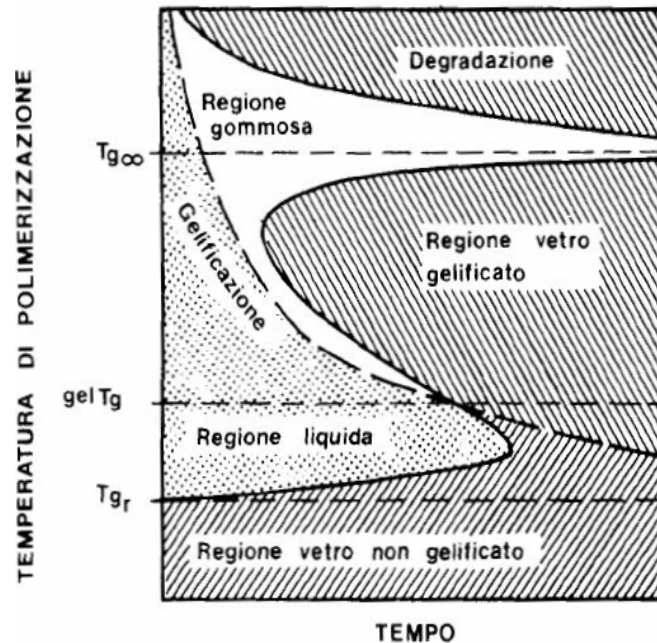


Figura 2 Diagramma TTT nel processo di curing

Si definiscono termoplastiche le resine a struttura molecolare lineare, che, durante lo stampaggio a caldo, non subiscono alcuna modificazione chimica. Il calore provoca la fusione e la solidificazione avviene durante il raffreddamento. È possibile ripetere il ciclo per un numero limitato di volte poiché troppi riscaldamenti possono degradare le resine. Ci sono due classi di polimeri: quelli totalmente amorfi ed i semicristallini. Gli amorfi sono composti da catene disposte casualmente e si caratterizzano per una transizione, durante la quale passano dallo stato fragile, tipico dei vetri, a quello simile alle gomme. In tali polimeri la fusione non avviene ad una determinata temperatura, pertanto non esiste un preciso punto di fusione, invece il materiale passa gradatamente dallo stato solido, attraverso quello viscoso, allo stato fluido. È durante questo intervallo che i materiali vengono lavorati e trasformati: il ritiro di stampaggio è contenuto fra lo 0,3% e 0,6%.

I polimeri semicristallini sotto la temperatura di fusione T_m , sono formati da regioni amorfe e cristalline. L'intervallo utile per la lavorazione è limitato a pochi gradi centigradi, poiché, al di sotto del punto di fusione, il materiale è ancora solido.

Non è prudente superare di molto la temperatura di fusione, dato che si possono innescare fenomeni di degradazione termica. Questi polimeri presentano ritiri molto più alti di quelli relativi ai materiali amorfi e si aggirano intorno all' 1% ed il 5%. Inoltre, rispetto ai termoplastici amorfi, sono materiali più resistenti all'attacco chimico (sostanze acide, basiche, solventi ecc...). Le regioni amorphe si compattano come i polimeri amorfi, mentre le regioni cristalline, sono aggregati di cristallite, catene piegate, usualmente sotto forma di sferuliti. Le dimensioni degli sferuliti influenzano le proprietà meccaniche e di diffusione dei polimeri. La percentuale di cristallinità, il numero e dimensione degli sferuliti ed il gradiente di cristallizzazione dipendono molto dalla temperatura di cristallizzazione e dalla orientazione macromolecolare durante la cristallizzazione. I valori di T_g e T_m in relazione alla temperatura ambientale permettono la seguente classificazione:

1. Elastomeri, cioè polimeri reticolati o regioni microcristalline, la cui T_g è tale che soddisfa la relazione: $T_g + 75^\circ\text{C} \leq T_{\text{ambiente}}$
2. Polimeri vetrosi ovvero sostanze amorphe la cui T_g risulta: $T_g \geq T_{\text{ambiente}} + 75^\circ\text{C}$
3. Polimeri semicristallini, sono i polimeri con cristallinità fra il 50% ed il 90% la cui T_g è molto sotto la T_m e molto più alta della T_{ambiente}
4. Le fibre sono polimeri fortemente cristallini, facilmente orientabili con una $T_m > T_{\text{ambiente}} + 150^\circ\text{C}$.

Infine, nella stessa famiglia dei termoplastici, materiali a basso peso molecolare presentano bassa viscosità, mentre quelli con alto peso molecolare mostrano un'alta viscosità. Inoltre, la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura, della velocità di scorrimento e dello sforzo di taglio.

Proprietà	Poliestere	Epossidica	Fenolica	Siliconica	Termoplastica (Pek 45 G)
Densità (kg/m³)	1100 + 1460	1110 + 1400	1300 + 1320	1700 + 1900	1300
Modulo a trazione E (GPa)	2 + 4,5	2,3 + 3,9	3,1	—	3,8
Resist. a trazione (MPa)	42 + 68	28 + 91	41 + 62	20 + 48	100
Resist. a compressione (MPa)	90 + 186	100 + 175	86 + 103	62 + 124	—
Resist. a flessione (MPa)	58 + 117	106 + 129	75 + 117	67	—
Calore specifico (J·kg⁻¹·K⁻¹)					
Conducib. termica (W·m⁻¹·K⁻¹)	0,21	0,21	—	—	—
Coefficiente di dilatazione termica (10⁻⁶ °C⁻¹)	80 + 100	50 + 70	60 + 80	300	—
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	100	120	—	—	143
Coefficiente di Poisson	0,34	0,20 + 0,34	—	—	—
Resilienza J (prove Izod)	0,27 + 0,54	0,2 + 2,3	0,3 + 0,5	5,5	—
Durezza (Rockwell M)	115	100 + 112	120	45	—
Assorbimento H₂O (%)	0,15 + 0,60	0,08 + 0,15	0,3 + 1,0	0,2 + 0,5	—

Tabella 3 Proprietà delle principali resine termoindurenti e termoplastiche

1.2.3 I prepregs

Un prepreg è una fibra, tessuta o stesa in forma piatta, impregnata di resina, immagazzinata per una stesura a mano o uno stampaggio futuri.

Le fibre poste con un orientamento a 0° e preimpregnate sono dette nastro unidirezionale. Questo permette la possibilità di comporre le proprietà del composito nella direzione desiderata.

I prepreg tessuti sono utilizzati per parti molto sagomate, in cui la flessibilità del materiale è fondamentale, e per pannelli sandwich, con un materiale a nido d'ape come nucleo. Quelli random sono usati in applicazioni avvolgenti.

Prepregs a base di resine epossidiche sono molto comuni e si trovano in fogli di spessore da 0.127 mm a 0.254 mm.

I prepregs possono essere classificati in termoplastici e termoindurenti, in base al tipo di matrice utilizzata per crearli, e le fibre possono essere in vetro, carbonio o aramidiche, allineate in varie direzioni.

Tali materiali vantano varie proprietà come una buona unione di fibra e matrice e un completo impregnaggio, eliminano la necessità della pesatura e mix della resina e dei catalizzatori, hanno l'abilità di conformarsi a una superficie profilata, sono viscosi non ancora curati, il che favorisce la sovrapposizione degli strati e la processabilità.

I prepregs termoindurenti, come quelli utilizzati dal laboratorio MasterLab per le prove di caratterizzazione svolte, hanno una breve durata in fogli, quindi vanno conservati in freezer, protetti da una pellicola in PVC. Il raffreddamento minimizza il grado di reticolazione nei prepregs, poiché il caldo produrrebbe indurimento. Tessuti preimpregnati sono fatti da strati preimpregnati di resina, attraverso un processo di fusione a caldo, o mediante trattamento in soluzione.

Il processo di giacitura è diviso in due principali metodi: wet lay-up e prepreg lay-up. Nel nostro caso è stato utilizzato il secondo, anche detto processo in autoclave o processo di sacco a vuoto. Con questo metodo si possono creare forme complicate con un alto contenuto volumetrico di fibre. La materia prima per questo processo è prepreg, che viene conservato in frigorifero.

Per creare la parte composita, il preimpregnato viene rimosso dal frigorifero, portato lentamente a temperatura ambiente e successivamente tagliato della lunghezza e forma desiderate.

Per il taglio, il preimpregnato è posto su un tagliere e quindi, utilizzando un righello di acciaio e un taglierino, viene tagliato. Per le applicazioni aerospaziali, questa operazione avviene in un ambiente pulito, in condizioni di umidità e temperatura controllate. I lavoratori sono tenuti a coprire le loro teste, scarpe e il corpo con accessori e abiti puliti. Per le produzioni di grandi quantità, sono utilizzate macchine a taglio automatico.

Principalmente sono utilizzati preimpregnati con fibre unidirezionali per la fabbricazione delle parti. Gli strati vengono tagliati in modo da fornire l'orientamento delle fibre desiderato. In alcuni casi, sono utilizzati preimpregnati già realizzati in tessuti. Per la creazione della parte, questa viene posta sopra di uno stampo, un agente di rilascio viene applicato allo stampo per la facilitare la futura rimozione della stessa. La pellicola viene dapprima rimossa dal preimpregnato e quindi i fogli sono applicati nella sequenza dettata nel grafico di produzione. Per i componenti aerospaziali e per le parti con maggiori problemi di sicurezza, sono stabiliti controlli di qualità dopo ogni sequenza di pochi strati. Dopo l'applicazione di ogni strato di prepreg, è necessario garantire che non ci sia aria intrappolata. Rulli di strizzatura sono utilizzati per rimuovere l'aria intrappolata e per creare il contatto maggiore. Una volta che tutti i preimpregnati sono nella sequenza e con l'orientamento delle fibre desiderati, è realizzato il sacco a vuoto come mostrato nella Figura 3, per la cura e il consolidamento della parte. I passi necessari per creare il sacco a vuoto sono i seguenti:

1. Applicare uno strato di rilascio sulla parte superiore di tutto il prepreg. Il film è una pellicola perforata, che permette all'aria intrappolata, resine in eccesso, e altre sostanze volatili di scappare.
2. Applicare il bleeder, un tessuto poroso, sopra il film distaccante. La funzione è di assorbire l'umidità e la resina in eccesso.
3. Applicare una pellicola simile a quella di rilascio, eccetto che non è perforata o porosa, sopra il bleeder.

4. Applicare uno strato di sfiato, un tessuto poroso simile a quello del bleeder, la cui funzione è quella di creare una pressione uniforme intorno alla parte e allo stesso tempo consentire all'aria e altre sostanze volatili di fuggire.

5. Lo strato finale è il sacco a vuoto. Si tratta di una pellicola poliammide o di elastomero riutilizzabile. Questo film è sigillato su tutti i lati usando nastro di tenuta gommoso, che aderisce sia allo stampo che al materiale di insaccamento. Una valvola viene inserita nel sacco a vuoto e collegato ad un tubo di aspirazione per creare il vuoto all'interno del sacco.

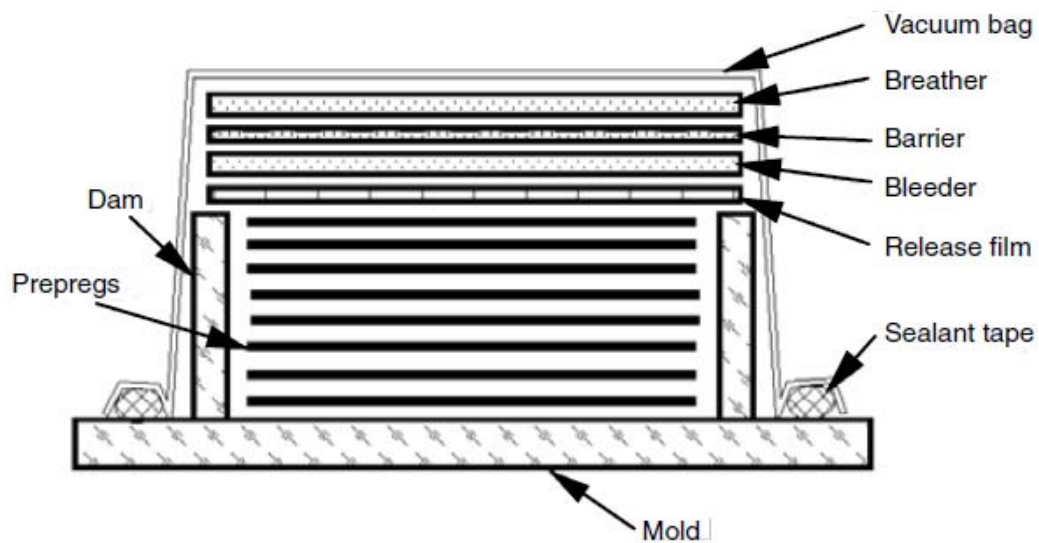


Figura 3 Esempio di sacco a vuoto

CAPITOLO 2 Degradazione delle proprietà meccaniche dei CFRP

I compositi a matrice polimerica sono sottoposti a rigide condizioni ambientali, sia in fase di produzione, sia nel loro utilizzo. Essi subiscono quindi cambiamenti fisici e chimici nel tempo, di cui è importante conoscere l'andamento, in più possono subire ulteriori degradazioni a causa di alte temperature, agenti chimici e fluidi corrosivi, assorbimento di acqua e umidità ed esposizione a raggi uv.

Tali degradazioni, che riducono le proprietà meccaniche dei compositi, forniscono un aspetto superficiale imperfetto e causano minor tempo di vita del prodotto, possono essere rilevate:

- meccanicamente con prove di caratterizzazione e durezza;
- visivamente testando l'ingiallimento o sbiancamento e l'assorbimento di raggi uv;
- chimicamente misurando l'indice carbonile e generando curve di degradazione termica.

La presente tesi deriva dall'interesse a proseguire lo studio di CFRP progettati per scopi marini ed aeronautici, perciò focalizza l'attenzione sull'effetto dei cicli termici, cui possono essere sottoposti durante il loro utilizzo (differenza di temperature notte/giorno e a diversi livelli d'atmosfera o di esercizio/fermo), attraverso prove di caratterizzazione statica.

Il grafico di Figura 4 schematizza bene, in linea generale, l'andamento delle proprietà dei compositi. Ma per avere un'idea del loro comportamento nel tempo sono necessari test che forniscano dati più accurati.

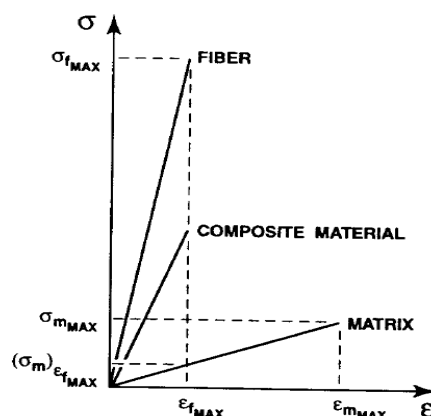


Figura 4 Curva tensione/deformazione schematizzata

2.1 Invecchiamento ambientale

Effetti di decadimento interessano soprattutto la matrice polimerica, che risulta l'elemento debole del composito.

Un motivo è il comportamento viscoelastico delle matrici polimeriche, che ha effetti su moduli meccanici e resistenza. Esse hanno una temperatura caratteristica, detta di transizione vetrosa, prima della quale hanno comportamento simile al vetro, mentre dopo simile a gomma o fluidi.

Nei compositi tale comportamento diviene rilevante quando si considera il trasferimento di carico tra una matrice viscoelastica ed il rinforzo elastico, o tra lamine di diverso orientamento, e le proprietà dei compositi dominate dalla matrice.

Il fenomeno originato dal comportamento viscoelastico è detto invecchiamento fisico. Studi rivelano che sotto la temperatura di transizione vetrosa, T_g , il movimento molecolare non è nullo, ma c'è un lento e graduale approccio all'equilibrio e questo processo cambia le proprietà del materiale, in particolare dall'istante in cui è prodotto fino al raffreddamento e stabilizzazione. Quindi è importante conoscere lo stato di "aging" del composito prima del suo utilizzo. L'invecchiamento nei compositi è legato a una progressiva perdita di volume, infatti, oltre al volume occupato dalle molecole e al volume libero fra esse, sopra T_g essi intrappolano molecole di gas, che nel raffreddamento sono bloccate dalla resina, e si ritrovano quindi in un disequilibrio termodinamico, che bilanciano rilasciando la parte di volume libero fra le molecole.

La perdita di volume intermolecolare determina un avvicinamento delle molecole reticolate ed aumenta la resistenza e fragilità del composito.

L'invecchiamento ha un tempo di "aging" in cui gli effetti non sono visibili. Esso influenza, riducendoli, anche il tempo di creep (che trascorre prima che la deformazione aumenti nel tempo, a sforzo costante) e di rilassamento (che trascorre prima che lo sforzo diminuisca, per mantenere una deformazione costante) dei compositi.

Il comportamento generale di un composito è fortemente influenzato anche dalla qualità dell'adesione fra i suoi componenti.

I componenti possono essere a fase singola o multi - fase, in questo caso, cui rientra il nostro composito, il decadimento dell'adesione implica una separazione fra gli strati, cioè la delaminazione. A causa dell'irrigidimento della matrice per aging, questo è reso maggiormente possibile.

L'invecchiamento ha effetti sulla resistenza e i moduli di Young, come mostrato da Crues e Oliveira [14], e al [16].

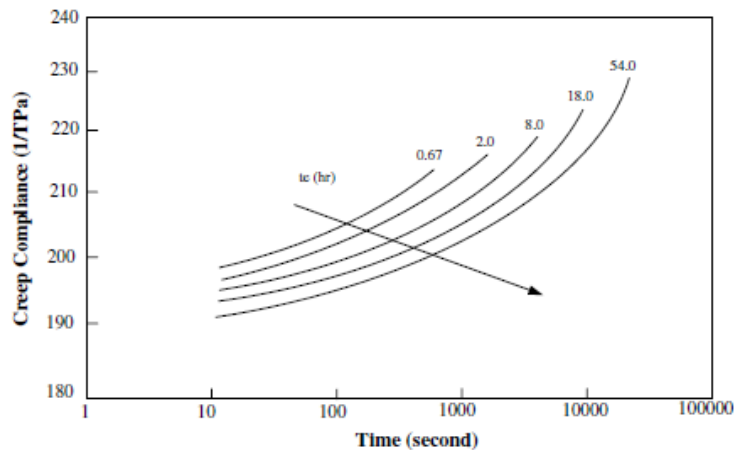


Figura 5 Effetto dell'invecchiamento sul comportamento a creep di un provino composito

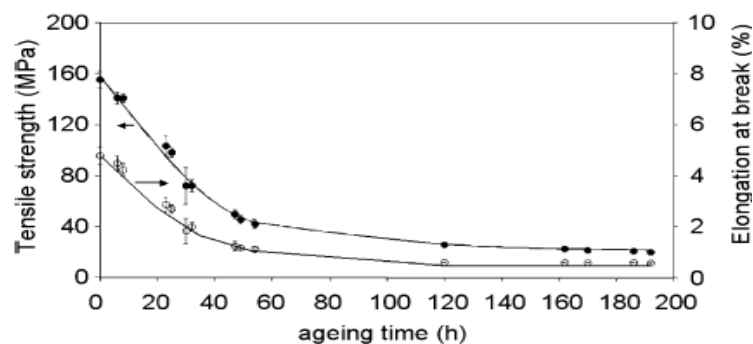


Figura 6 Andamento della tensione e deformazione a rottura con l'invecchiamento

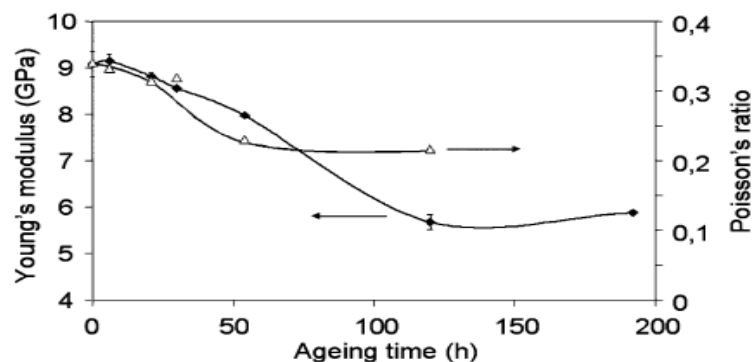


Figura 7 Andamento delle proprietà elastiche nell'invecchiamento: modulo di Young e coefficiente di Poisson

2.2 Effetto della temperatura

Nei compositi sottoposti a cicli termici, ci si aspetta un decadimento della resistenza a trazione, ma anche creazione di rotture trasversali e longitudinali. Ciò è dovuto allo stress termico subito, che evidenzia subito una perdita di massa della matrice, e ai diversi coefficienti di espansione termica (CET) di fibre e matrice, che producono tensioni residue, proporzionali alla differenza dei CET delle due fasi, già dalla cura e raffreddamento in fase di produzione, ma soprattutto dopo, in base anche alla differenza di temperatura applicata nei cicli.

A volte carbonizzazioni, vesciche, distaccamenti e delaminazioni dell'interfaccia fibra-matrice, sono rilevabili perfino da un'osservazione visiva. Tuttavia, studi di laboratorio hanno stabilito che compositi a matrice polimerica possono perdere dal 10 all'80 % della resistenza meccanica, se esposti a condizioni ambientali aggressive, senza che i danni siano percettibili visivamente o le delaminazioni evidenti.

Perciò questo studio è fondamentale per le applicazioni che coinvolgono compositi di questo tipo, ma è anche fondamentale cercare di prevenire effetti indesiderati di esposizioni a radiazioni, agenti chimici o umidità, per studiare il comportamento effettivo dovuto ai cicli termici.

Studi più complessi prendono in considerazione l'effetto sinergico di più agenti sui materiali compositi.

CAPITOLO 3 Prove condotte

Questa tesi nasce dall'esigenza di continuare lo studio delle caratteristiche di materiali CFRP ed in particolare dell'effetto su di esse della degradazione ambientale.

Infatti non è solamente rilevante conoscere le caratteristiche meccaniche di produzione del composito, ma è forse più interessante e utile:

- osservare se nel tempo siano influenzate da fattori e quali questi possano essere;
- capire come prevedere lo sviluppo di cambiamenti strutturali e non;
- e perfino arrivare a prevedere una durata della vita a fatica utile del materiale...!

Appurato da molti studi che i fattori che maggiormente influenzano i compositi sono radiazioni chimiche, temperatura, umidità, si è scelto di indagare l'effetto dei cambiamenti di temperatura ciclici sul composito.

Questo perché l'interesse è nato per rispondere a esigenze applicative di tipo aeronautico e navale, in cui i cambiamenti climatici oscillano da situazioni estremamente fredde (temperature notturne o di alta atmosfera o dell'acqua di mari freddi), a molto calde (combustione nei componenti del motore o vicini, passaggio repentino dalla temperatura dell'alta atmosfera a quella terrestre).

Un precedente studio, sempre affrontato in MasterLab, aveva iniziato a valutare l'incidenza di cicli termici su proprietà meccaniche a flessione su tre punti (per ricavare proprietà sia flessionali che di trazione) e taglio interlaminare del composito, per studiare quanto la temperatura affliggesse le fibre e quanto la matrice. Per approfondire tale studio si sono continuati i cicli e i test per queste proprietà e si è aggiunto lo studio del comportamento a compressione.

In futuro lo studio si potrebbe estendere a prove di fatica, assorbimento dell'energia, ecc.

3.1 Campagna sperimentale

Per indagare il comportamento dei CFRP in condizioni ambientali in cui la temperatura subisce variazioni cicliche, ad esempio in campo marittimo o aeronautico, si è deciso di esporre i provini di materiale a temperature limite alternate di 80°C e -20° C.

Questo ipotizzando improbabile negli utilizzi tecnologici di interesse un passaggio repentino oltre tali estremi e per la facilità di riproduzione delle condizioni nel laboratorio MasterLab.

Per ottenere queste temperature sono stati utilizzati un fornello elettrico ed un congelatore alimentare.

I cicli consistevano in un'esposizione di 12 ore a 80° e altrettante 12 ore a -20°, per avere la certezza che si raggiungesse l'equilibrio termico e si mantenesse per un arco di tempo accettabile e sufficiente.

Si è deciso di indagare con prove di compressione, flessione su tre punti e taglio interlaminare, il comportamento dei provini ed in diverse fasi dell'affaticamento.

Si è scelta una cadenza di prove più ravvicinate all'inizio, il momento di maggiore decadimento delle proprietà, e più regolari all'aumentare dei cicli, secondo lo schema di Figura 8. Per la flessione e il taglio interlaminare, i risultati su provini, trattati fino a 66 cicli, erano già stati evidenziati da uno studio precedente, quindi si sono elaborati tali dati e si è semplicemente proseguito con i test su provini con 96, 126 e 132 cicli, mentre si è condotto l'intero studio per la prova di compressione.

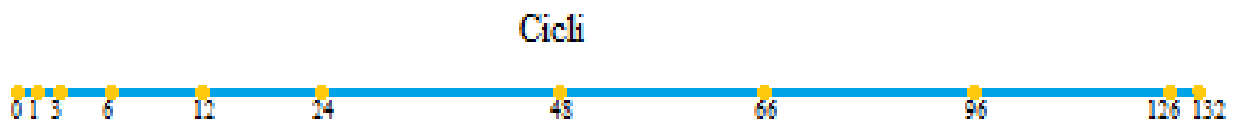


Figura 8 Cicli

3.2 Produzione di CFRP per le prove

Il composito per le prove era già stato creato in precedenza con l'attrezzatura di laboratorio, ovvero l'autoclave, ed è stato ottenuto da fogli di preimpregnato con fibre in carbonio plain width, conservati in freezer a -20° , da cui poi sono stati ricavati i provini utilizzati per questo studio.

La procedura di formatura è riportata in breve di seguito.

Dal rotolo disponibile, di larghezza 1000mm, sono stati tagliati fogli da 500mm di larghezza x 800mm di lunghezza, anche se le lastre di stampaggio erano più larghe, per risparmiare materiale e non creare scarto.

Tolta la pellicola protettiva, sono stati sovrapposti 12 strati rettangolari di prepreg, di spessore 0.2 mm circa, e chiusi fra le due lastre di acciaio pulite, lucidate e trattate con distaccante.

Successivamente è stato creato il “sacco a vuoto”, per la cura in autoclave: la struttura sandwich è stata avvolta in un tessuto aeratore, detto bleeder, che permette di far uscire aria e altri gas indesiderati anche ad alte pressioni; in seguito è stata ricoperta di pellicola PVC sigillata con nastro adesivo, alla quale è stata collegata la valvola per creare il sottovuoto.



Figura 9 Sacco a vuoto pronto per la cura in autoclave

Il sacco così ottenuto è stato posto sulla barella scorrevole dell'autoclave, è stato fatto il vuoto con la pompa, ed è stato fatto partire il ciclo di cura, secondo il grafico di Figura 10, comprendente sia l'andamento di pressione, che quello di temperatura, per una durata di 4 ore circa.

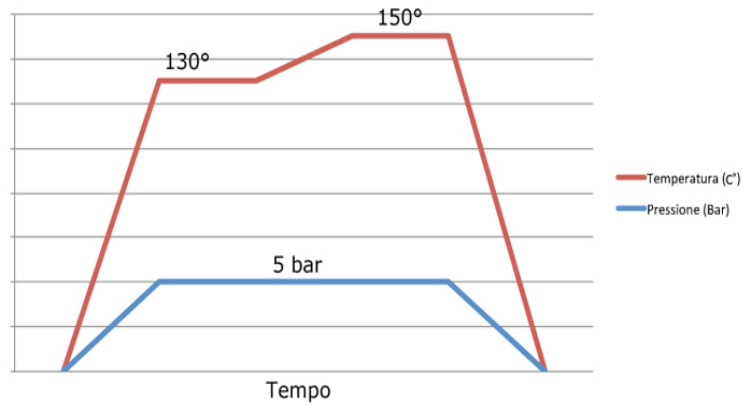


Figura 10 Ciclo di cura

Delle due lastre ottenute, una era già stata tagliata, ottenendo provini trattati fino a 66 cicli, che sono stati ulteriormente trattati fino 96, 126, 132 cicli, per proseguire le prove di flessione, taglio interlaminare e di compressione; poi si è provveduto al taglio dell'altra lastra per ottenere provini non trattati da testare e ciclare con step intermedi, come precedentemente illustrato (0, 1, 3, 6, 12, 24, 48 cicli), per colmare il gap di risultati della prova di compressione.

Il taglio dei provini è stato effettuato con una sega circolare multiuso ricavando rettangoli a spessore costante dalle lastre, dalle dimensioni riportate nelle tabelle successive.

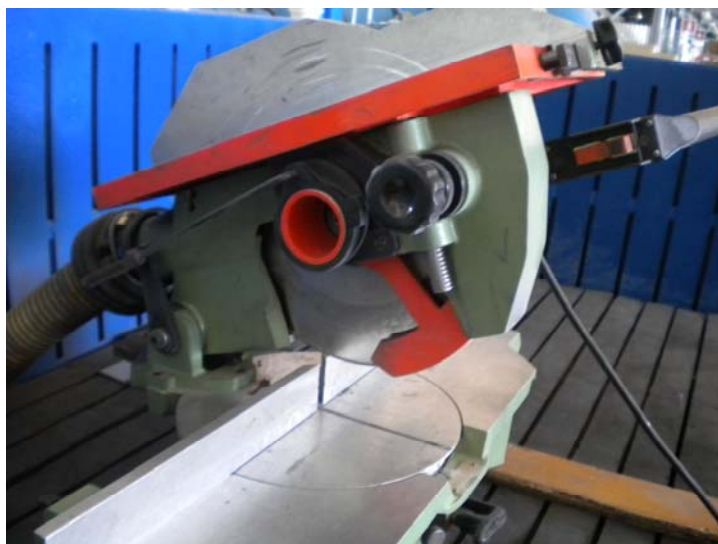


Figura 11 Sega Circolare

3.2.1 Classificazione dei provini

Dalla produzione delle lastre di composito, si sono ricavate delle serie di 5 provini ciascuna, per ogni step di ciclaggio termico, successivamente misurati e classificati nelle tabelle riportate di seguito.



Figura 12 Provini tagliati

Provini per prova di compressione					
Provini	Cicli	Lunghezza(mm)	Larghezza(mm)	Spessore(mm)	Area sezione trasversale(mm ²)
1_0	0	102,85	15,63	2,40	37,5120
2_0	0	102,82	15,67	2,54	39,8018
3_0	0	102,81	15,40	2,41	37,1140
4_0	0	102,85	15,63	2,53	39,5439
5_0	0	102,77	15,59	2,58	40,2222
1_1	1	102,81	15,65	2,55	39,9075
2_1	1	102,89	15,20	2,43	36,9360
3_1	1	102,80	14,70	2,48	36,4560
4_1	1	102,83	16,16	2,65	42,8420
5_1	1	102,90	15,50	2,58	39,9900
1_3	3	102,86	14,67	2,48	36,3816
2_3	3	102,90	15,74	2,62	41,2388
3_3	3	102,36	15,80	2,60	41,0800
4_3	3	102,81	16,33	2,66	43,4378
5_3	3	102,47	15,66	2,58	40,4028
1_6	6	102,86	15,65	2,54	39,7510
2_6	6	102,83	15,16	2,58	41,1810
3_6	6	103,04	15,90	2,59	41,9900
4_6	6	102,43	16,15	2,60	39,8565
5_6	6	102,41	15,63	2,55	40,8460
1_12	12	102,95	15,15	2,51	38,0265
2_12	12	102,96	15,19	2,61	39,6459
3_12	12	102,46	15,52	2,63	40,8176

4_12	12	102,94	16,30	2,50	40,7500
5_12	12	102,88	15,48	2,48	38,3904
1_24	24	102,85	14,99	2,53	37,7729
2_24	24	102,82	15,64	2,52	39,4128
3_24	24	102,54	15,53	2,55	39,6015
4_24	24	102,93	16,50	2,63	43,3950
5_24	24	102,56	15,37	2,43	37,3491
1_48	48	102,83	16,23	2,57	41,7111
2_48	48	102,91	14,82	2,44	36,1608
3_48	48	102,86	15,44	2,51	38,7544
4_48	48	102,77	15,45	2,57	39,7065
5_48	48	103,03	15,42	2,49	38,3958
1_66	66	102,02	15,37	2,56	39,3472
2_66	66	101,77	15,33	2,74	42,0042
3_66	66	101,68	15,33	2,66	40,7778
4_66	66	101,86	15,26	2,62	39,9550
5_66	66	101,30	15,34	2,59	39,7306
1_96	96	101,49	15,21	2,47	37,5687
2_96	96	101,81	15,32	2,56	39,2192
3_96	96	101,75	15,28	2,56	39,1168
4_96	96	101,66	15,17	2,50	37,9250
5_96	96	101,80	14,92	2,52	37,5984
1_126	126	101,98	15,23	2,54	38,6842
2_126	126	102,02	15,14	2,67	40,4238
3_126	126	101,75	14,98	2,53	37,8994
4_126	126	102,03	15,26	2,54	38,7604
5_126	126	101,84	15,23	2,65	40,3595
1_132	132	101,93	14,78	2,54	37,5412
2_132	132	101,81	15,21	2,52	38,3292
3_132	132	101,61	15,22	2,48	37,7456
4_132	132	101,86	14,89	2,62	39,0118
5_132	132	102,20	15,18	2,52	38,2536

Tabella 4 Misure dei provini per compressione

Grandezze medie			
Lunghezza (mm)	Larghezza (mm)	Spessore (mm)	Area sezione centrale (mm ²)
102.43±0,51	15.43±0,41	2.55±0,07	39,39±1,73

Tabella 5 Misure medie dei provini per compressione

Provini per flessione					
Provini	Cicli	Lunghezza(mm)	Larghezza(mm)	Spessore(mm)	Area sezione centrale (mm ²)
1_96	96	101,54	15,23	2,48	37,7704
2_96	96	101,44	15,37	2,44	37,5028
3_96	96	101,46	15,34	2,45	37,5830
4_96	96	101,95	15,26	2,50	38,1500
5_96	96	102,12	15,27	2,49	38,0223
1_126	126	101,59	15,17	2,50	37,9250
2_126	126	101,97	15,20	2,55	38,7600
3_126	126	101,92	14,87	2,53	37,6211
4_126	126	102,55	15,29	2,56	39,1424
5_126	126	101,62	15,19	2,51	38,1269
1_132	132	102,00	15,17	2,55	38,6835
2_132	132	101,80	15,30	2,58	39,4740
3_132	132	101,94	15,23	2,56	38,9888
4_132	132	101,75	15,35	2,54	38,9890
5_132	132	101,82	15,30	2,58	39,4740

Tabella 6 Misure dei provini per flessione

Grandezze medie			
Lunghezza (mm)	Larghezza (mm)	Spessore (mm)	Area sezione centrale (mm ²)
101,83±0,29	15,23±0,12	2,52±0,04	38,41±0,69

Tabella 7 Misure medie dei provini per flessione

Provini per taglio interlaminare					
Provini	Cicli	Lunghezza(mm)	Larghezza(mm)	Spessore(mm)	Area sezione centrale (mm ²)
1_96	96	20,25	10,36	2,70	27,9720
2_96	96	20,05	10,39	2,45	25,4555
3_96	96	20,15	10,09	2,66	26,2340
4_96	96	20,24	10,36	2,57	26,6252
5_96	96	20,20	10,57	2,60	27,4820
1_126	126	20,12	10,09	2,56	25,8304
2_126	126	20,17	10,36	2,34	24,2424
3_126	126	20,17	9,89	2,59	25,6151
4_126	126	20,17	10,23	2,54	25,9842
5_126	126	20,38	10,17	2,39	24,3063
1_132	132	20,21	9,98	2,60	25,9480
2_132	132	20,31	10,31	2,64	27,2184
3_132	132	20,33	10,28	2,52	25,9056
4_132	132	20,11	10,23	2,37	24,2451
5_132	132	20,29	10,30	2,60	26,7800

Tabella 8 Misure dei provini per taglio interlaminare

Grandezze medie			
Lunghezza (mm)	Larghezza (mm)	Spessore (mm)	Area sezione centrale (mm ²)
20,21±0,9	10,24±0,17	2,54±0,11	25,99±1,14

Tabella 9 Misure medie dei provini per taglio interlaminare

3.3 Cicli termici

Come già accennato i cicli termici constavano in un'esposizione della durata di 12 ore a una temperatura di 80° e altrettante a una temperatura di -20°.

Per la fase calda, si è utilizzato un fornello elettrico di potenza 1200 W, con due resistenze elettriche, una sopra e una sotto.

I provini sono stati posti su due teglie cercando di distribuirli il più uniformemente possibile, per evitare sovrapposizioni, che avrebbero potuto causare disuguaglianze nel trattamento.

I provini nelle teglie sono stati poi coperti con carta d'alluminio, per evitare l'esposizione diretta alle radiazioni.

In questo modo dopo un transitorio di circa mezz'ora il fornello raggiungeva la temperatura e i provini la tenevano per tutta la durata della fase.

Successivamente i provini si facevano raffreddare in aria e si inserivano nel congelatore alimentare una volta che avessero raggiunto la temperatura ambiente, perché il composito non subisse shock termici eccessivi, e restavano sempre coperti con la carta, per evitare il contatto diretto col ghiaccio.



Figura 13 Fornello elettrico



Figura 14 Congelatore alimentare

3.4 Prove di caratterizzazione

Le caratteristiche dei materiali compositi dipendono da quelle singole di fibre e matrice, ma è necessario studiare come si combinano e, inoltre, sono influenzate da molti fattori, oltre che dal tipo di costituenti, anche dalla loro concentrazione, disposizione, dalle condizioni ambientali, ecc...

Quindi per ogni composito si dovrebbe studiare un quadro completo, ma è difficile per la grande varietà che ne esistono e che ancora si potrebbero ottenere.

Per indagare il comportamento statico di questo composito e l'effetto dei cicli termici, si è scelto di testarlo a compressione, flessione su tre punti e taglio interlaminare, seguendo le rispettive normative: ASTM D3410, UNI EN ISO 14125 e UNI EN ISO 14130.

Per la compressione si è scelta tale normativa, in quanto, durante il periodo di tirocinio, si è creata una nuova attrezzatura per il laboratorio, ricalcando la fixture D3410.

Le tre prove non completano il quadro delle caratteristiche del materiale, ma costituiscono un inizio per studiare il suo comportamento in determinate condizioni ambientali e aprire la strada al suo utilizzo in ulteriori possibili applicazioni o nelle attuali, ma con maggiore consapevolezza e sicurezza.

Le prove si sono svolte tutte con la macchina per la caratterizzazione di MasterLab, in cui è presente una cella di carico, che registra i dati di carico/spostamento in file di testo, poi elaborati in fogli Excel, come illustrato al Capitolo 3.5.

3.4.1 Prova di compressione ASTM D 3410

Per approfondire il comportamento fibroso del composito e valutare quanto e se ne sia influenzato dall'esposizione a sbalzi di temperatura, si è deciso di testarlo anche a compressione, oltre che a flessione.

La prova di compressione è stata effettuata con l'attrezzatura realizzata nel periodo di tirocinio antecedente. Questa consiste in due blocchi con cave trapezoidali, in cui alloggiare il provino, con le apposite ganasce, come mostrato nelle Figure 15 e 16.

La testa superiore della macchina viene fatta scendere, facendo avvicinare i blocchi, a comprimere il provino e viene fermata manualmente appena quest'ultimo si rompe.



Figura 15 Fixture di compressione Figura 16 Allineamento provino con le ganasce sulla dima

Ricalcando il modello della fixture D3410, per la prova è stata utilizzata la normativa di riferimento.

L'obiettivo di questa fixture è trasmettere il carico in modo tangenziale per evitare rotture non accettabili in testa ai provini o nella zona di afferraggio, e soprattutto distribuire meglio le tensioni per tutta la lunghezza del provino stesso. Infatti, rispetto all'attrezzatura precedente, c'è stata una percentuale di rotture indesiderate minima. In più, con l'attrezzatura di allineamento dei provini, è risultato più facile il settaggio, ma particolare attenzione va posta nel serraggio delle ganasce, che deve essere abbastanza forte per evitare proprio che le estremità in battuta siano sovraccaricate.

ASTM D3410

Il settaggio è stato realizzato in modo che la lunghezza libera del provino fosse 10mm, da normativa, zona in cui deve avvenire la rottura, perché sia accettabile.

La velocità di avanzamento della prova è stabilito a 1,5mm/min , quindi è stata svolta a 0,025mm/s.

Per il calcolo della tensione è riportata la seguente formula:

$$\sigma_c = F^{max}/A$$

Dove:

σ_c = tensione di rottura a compressione (MPa)

F^{\max} = massima forza registrata prima della rottura dalla cella di carico (N)

A = area della sezione trasversale della parte di provino testata (mm²)

Per il calcolo delle deformazioni si è utilizzata la formula:

$$\varepsilon = \ln(l_0/l)$$

Dove:

ε = deformazione

l = lunghezza utile del provino in mm

l_0 = lunghezza iniziale del provino in mm

Di seguito sono riportate alcune rotture caratteristiche dei provini a compressione.

Per ogni tipologia di rottura la normativa definisce una sigla che indica modo di rottura, in quale area del provino e la sua posizione. La prima di Fig.17 risponde alla sigla BMG (Brooming Gage Middle), la seconda a HAT (tHrough-thickness At grip/tab Top), entrambe accettabili.



Figura 17 Caratteristiche rotture a compressione accettabili



Figura 18 Alcune serie di provini rotti a compressione

3.4.2 Prova di flessione su tre punti UNI EN ISO 14125

Per completare il quadro del comportamento fibroso del composito, si sarebbe dovuto proseguire con prove di trazione, ma questa è di difficile realizzazione, infatti sarebbe necessario l'apporto di piccole lastre di materiale, i tab, alle estremità dei provini per l'afferraggio e questo creerebbe problemi alla resistenza totale.

Perciò si è scelta la flessione su tre punti, durante la quale le fibre dell'estremità superiore del provino sono sottoposte a compressione, ma le inferiori sono del tutto sottoposte a trazione e proprio qui avviene e si propaga la rottura, fornendo quindi informazioni sulla resistenza a trazione.

Per le caratteristiche della prova ci si è rifatti all'attrezzatura e alla normativa già utilizzate per testare i provini curati da 0 a 66 cicli, in modo da ottenere risultati confrontabili sull'andamento di tensioni, moduli di elasticità e deformazioni.

UNI EN ISO 14125

Il provino è stato posto sui cilindri d'appoggio, di grandezza e distanza stabilita in base al composito, fissato con piccoli elastici per evitare slittamenti indesiderati e sollecitato mediante un terzo elemento cilindrico impiegato come punzone, che, scendendo, curvava il provino fino alla rottura.

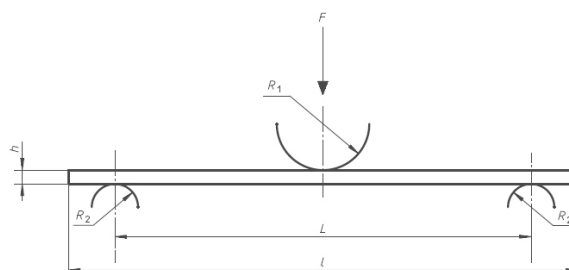


Figura 19 Settaggio della prova di flessione



Figura 20 Particolare del fissaggio del provino nella prova di flessione

Per motivi tecnologici lo spessore dei provini è risultato maggiore di quello nominale previsto dalla normativa, ma anche per questi casi sono specificati dei rapporti fra le misure caratteristiche dei provini e l'interasse da utilizzare, illustrate in Tabella 10.

R_1	R_2	L/h
$5 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	30

Tabella 10 Raggi dei cilindri di sostegno per la prova di flessione in tre punti

Dove h è lo spessore del provino, R_1 il raggio del punzone, R_2 il raggio dei cilindri di sostegno e L l'interasse fra essi, scelto quindi di 80mm.

La velocità della prova è stata calcolata con la formula:

$$v = \frac{\varepsilon' L^2}{6h} \quad (3 - \text{point})$$

Dove:

v= velocità di avanzamento della testa della cella di carico (mm/s)

ε' = deformazione di 0.01 (mm)

L= interasse fra i cilindri d'appoggio dei provini (mm)

h= spessore dei provini (mm)

Per il calcolo della tensione è riportata la seguente formula:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Dove:

σ_f = tensione di rottura a trazione (MPa)

F= massima forza registrata prima della rottura dalla cella di carico (N)

b= larghezza dei provini (mm)

Le deformazioni si sono calcolate come:

$$\varepsilon = \frac{6sh}{L^2}$$

Di seguito si fa notare l'inizio della rottura nei provini testati a flessione, questa si sviluppa dalle fibre inferiori, completamente sollecitate a trazione. Per questo motivo la prova può essere ritenuta indicativa per il comportamento delle fibre a trazione. Tale rottura è indicata dalla normativa proprio come “tensile fracture of fibre” ed è accettabile.



Figura 21 Inizio di rottura a flessione delle fibre in trazione

La rottura definitiva a flessione si mostra con crepe longitudinali al provino, che si formano, come precedentemente visto, dalla parte inferiore centrale sollecitata per poi espandersi per la lunghezza del provino.

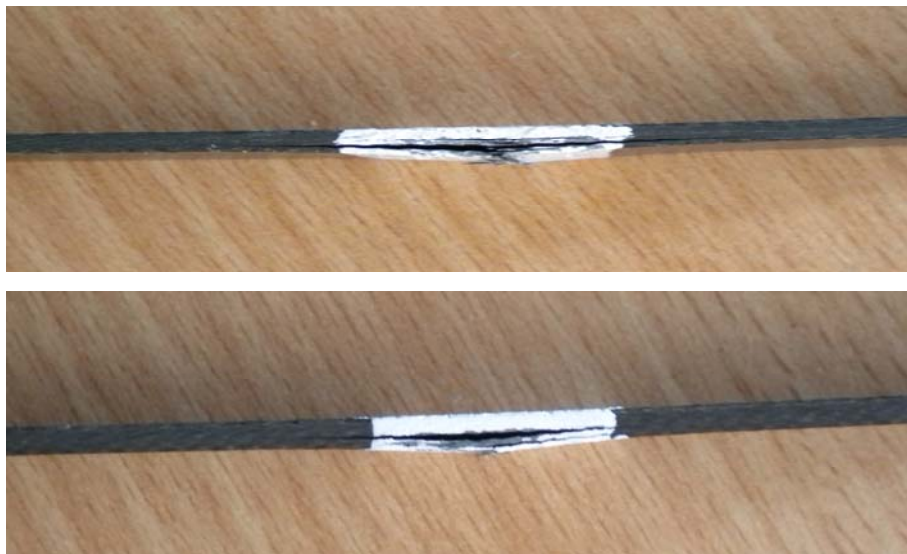


Figura 22 Caratteristiche rotture a flessione accettabili

3.4.3 Prova di taglio interlaminare UNI ENISO 14130

Questa prova è stata scelta per testare le proprietà della matrice ed evidenziare l'eventuale influenza della temperatura su di essa. Infatti, una delle rotture più frequenti e critiche cui può essere sottoposto un composito, è la delaminazione dei suoi strati, dovuta alle interfacce fibra-matrice e fra i layer stessi, dipendente in questo caso dalle caratteristiche della resina polimerica della matrice.

Questa rottura è molto diversa da quelle di trazione, flessione e compressione, e avviene a causa delle sollecitazioni di taglio, ovvero parallele agli strati, ma più spesso compromettere l'integrità strutturale e il funzionamento del pezzo, perciò è assai utile indagare il comportamento del composito anche in questi casi.

L'attrezzatura è la stessa della prova di flessione, ma, per tentare di rendere più visibile la particolare rottura, si è utilizzata una vernice bianca con cui sono stati ricoperti i provini, specialmente nei bordi. La tecnica ha permesso di osservare meglio la delaminazione fra gli strati al microscopio.



Figura 23 Particolare di un provino per la prova di taglio interlaminare verniciato

Per le caratteristiche della prova si sono rispettati il settaggio e la normativa già utilizzati per testare i provini curati da 0 a 66 cicli, per ottenere risultati confrontabili.

UNI EN ISO 14130

I cilindri di appoggio si sono avvicinati fino a un interasse L di 10mm e si sono posti su blocchi con uno spessore per evitarne lo slittamento, come mostrato in Figura 24.



Figura 24 Particolare del sostegno per i cilindri nella prova di taglio interlaminare

Cilindri di appoggio e punzone sono i medesimi dalla prova di flessione, con lo stesso raggio.

R_1	R_2
$5 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$

La velocità della prova si è fissata a 1 mm/min, ovvero 0.0167 mm/s.

Per il calcolo della tensione si è seguita la formula della normativa:

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{F}{bh}$$

Dove:

τ = tensione di rottura a taglio (MPa)

F= massima forza registrata prima della rottura dalla cella di carico (N)

b= larghezza del provino (mm)

h= spessore del provino (mm)

Di seguito sono riportate alcune immagini di provini rotti a taglio interlaminare, scattate con la fotocamera Micom 16mm del microscopio in dotazione a MasterLab, in cui si notano alcune crepe e delaminazioni fra gli strati.

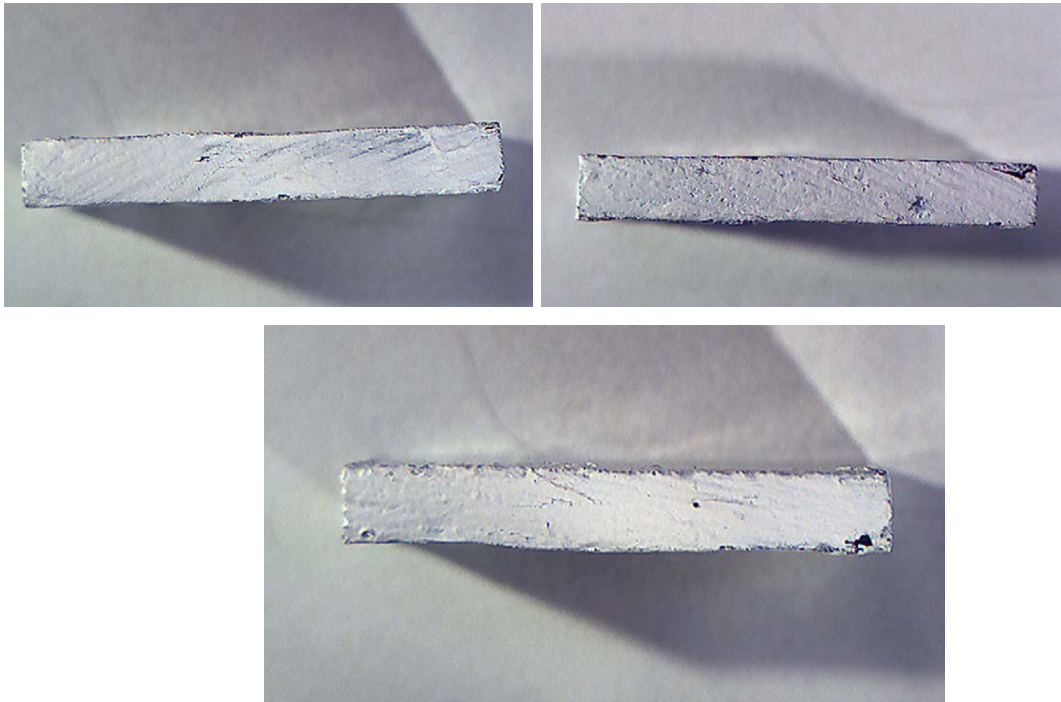


Figura 25 Caratteristiche rotture a taglio interlaminare accettabili

3.5 Risultati delle prove ed elaborazione dati

I dati delle prove raccolti in laboratorio sono stati elaborati utilizzando fogli di calcolo Excel, con cui si sono prodotti i seguenti grafici, due per ogni serie di 5 provini: il primo evidenzia gli andamenti dei singoli provini, il secondo l'andamento di tutta la serie.

Per ogni provino si sono calcolati:

- Per la prova di compressione le tensioni massime di rottura, σ , in MPa, secondo normativa, le deformazioni, ϵ , per generare i caratteristici grafici σ/ϵ , e, dalla pendenza delle curve riportate di seguito, i moduli di elasticità a compressione, E , in GPa.
- Per le prove di flessione su tre punti le tensioni massime di rottura, σ , in MPa, le deformazioni massime a rottura, ϵ , e come per la compressione, i moduli di elasticità, E_f , in GPa, dalla pendenza delle curve.
- Per la prova di taglio interlaminare, le tensioni massime di rottura, τ , in MPa, e gli spostamenti massimi, s , in mm.

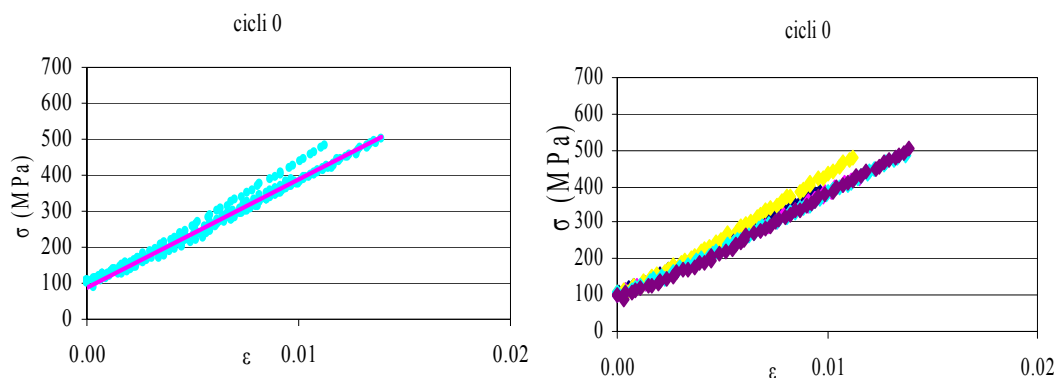


Figura 26 Grafici della serie a cicli 0 e dei singoli provini a cicli 0 testati a compressione

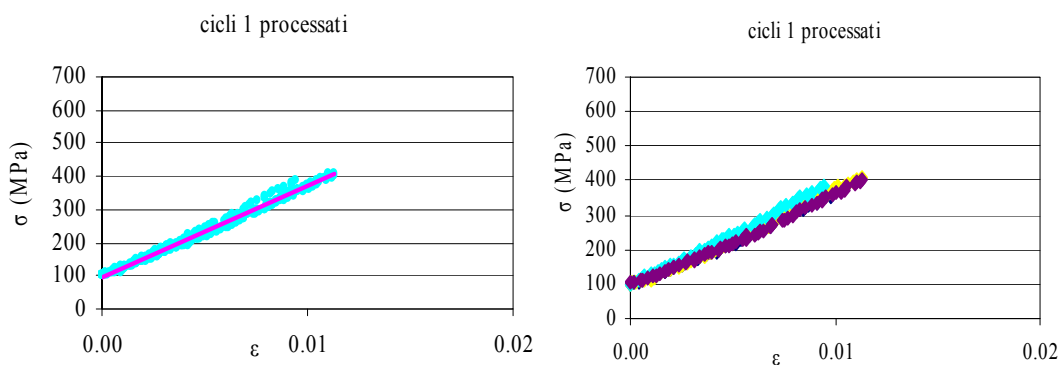


Figura 27 Grafici della serie a cicli 1 e dei singoli provini a cicli 1 testati a compressione

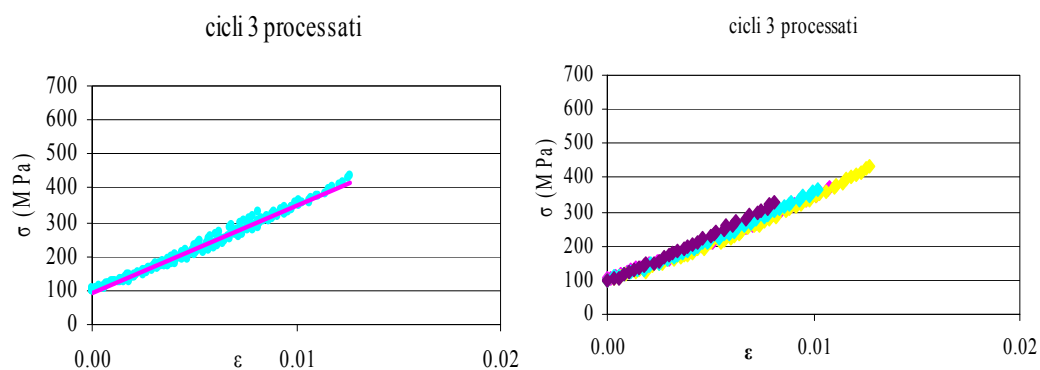


Figura 28 Grafici della serie a cicli 3 e dei singoli provini a cicli 3 testati a compressione

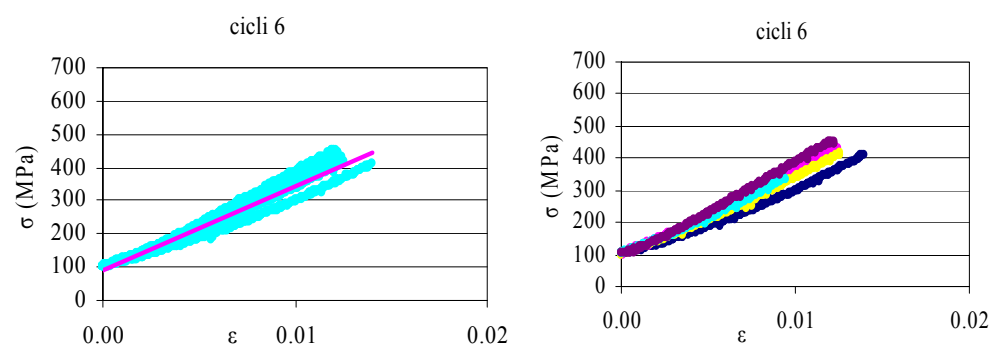


Figura 29 Grafici della serie a cicli 6 e dei singoli provini a cicli 6 testati a compressione

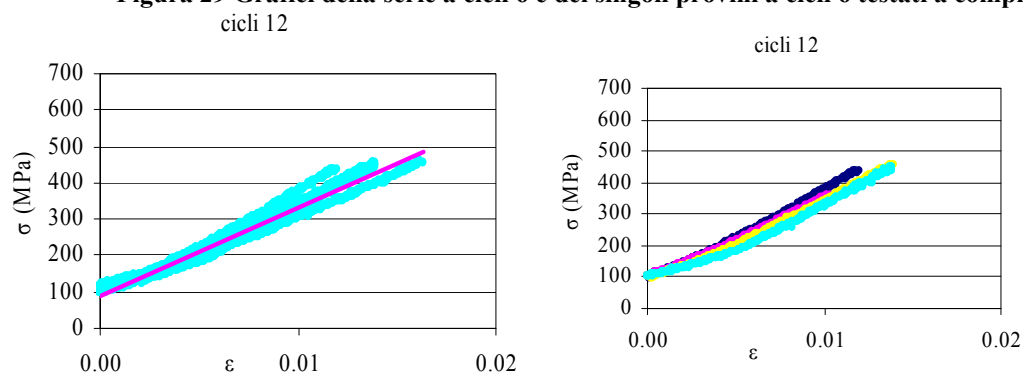


Figura 30 Grafici della serie a cicli 12 e dei singoli provini a cicli 12 testati a compressione

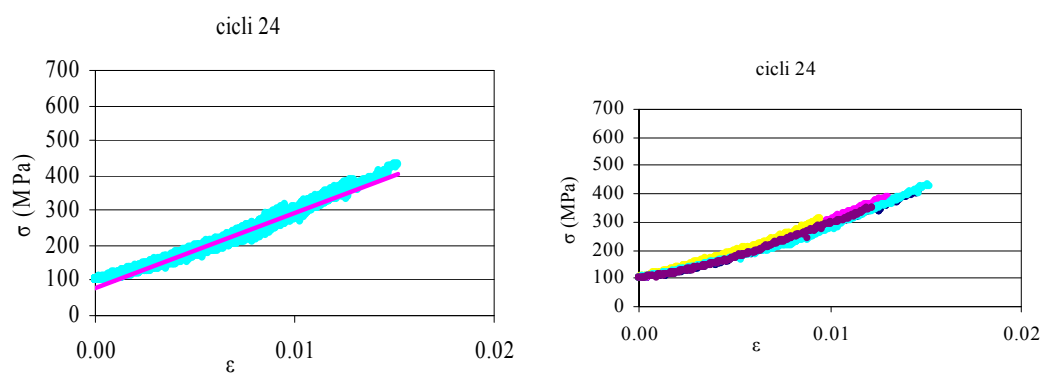


Figura 31 Grafici della serie a cicli 24 e dei singoli provini a cicli 24 testati a compressione

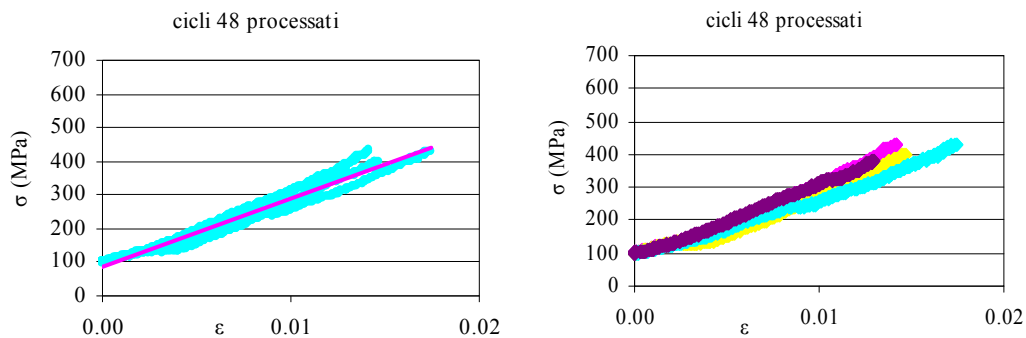


Figura 32 Grafici della serie a cicli 48 e dei singoli provini a cicli 48 testati a compressione

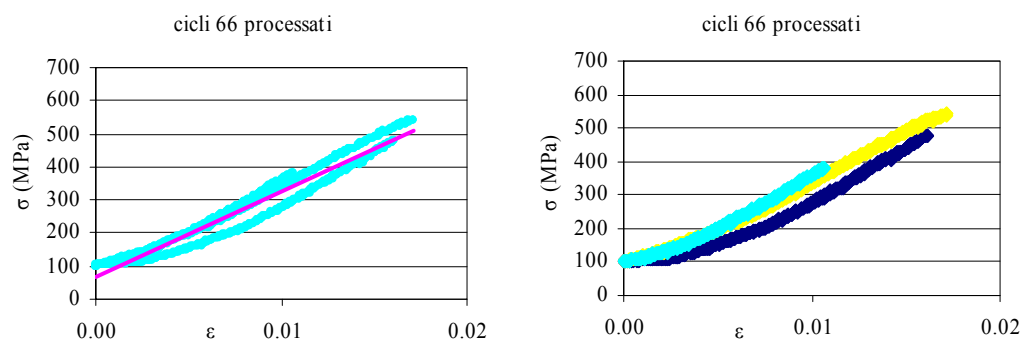


Figura 33 Grafici della serie a cicli 66 e dei singoli provini a cicli 66 testati a compressione

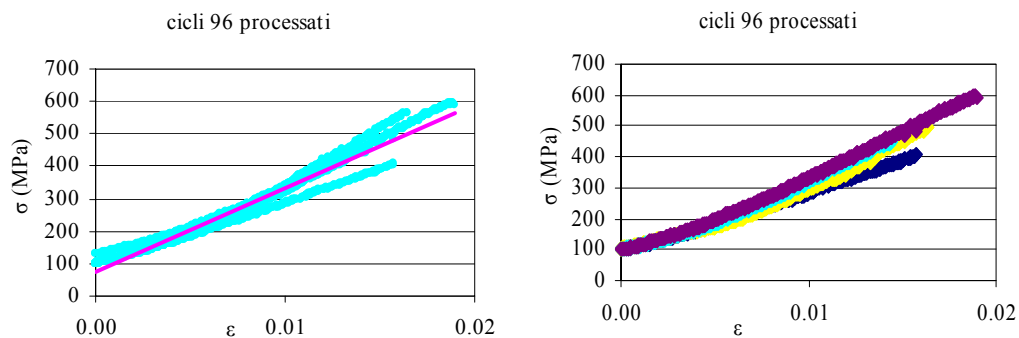


Figura 34 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a compressione

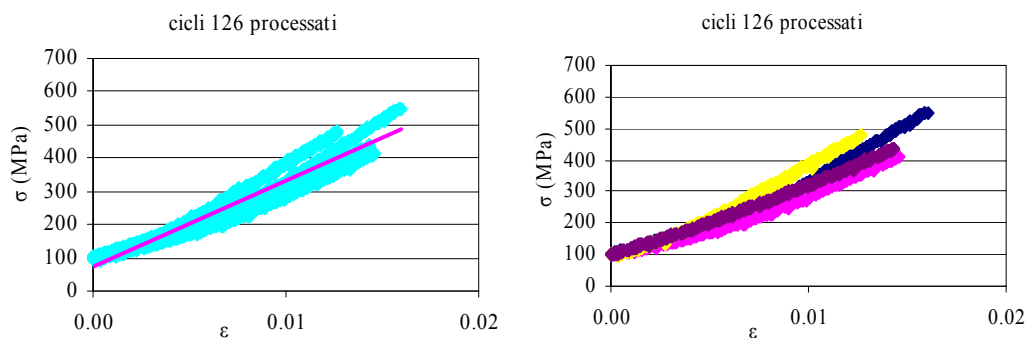


Figura 35 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a compressione

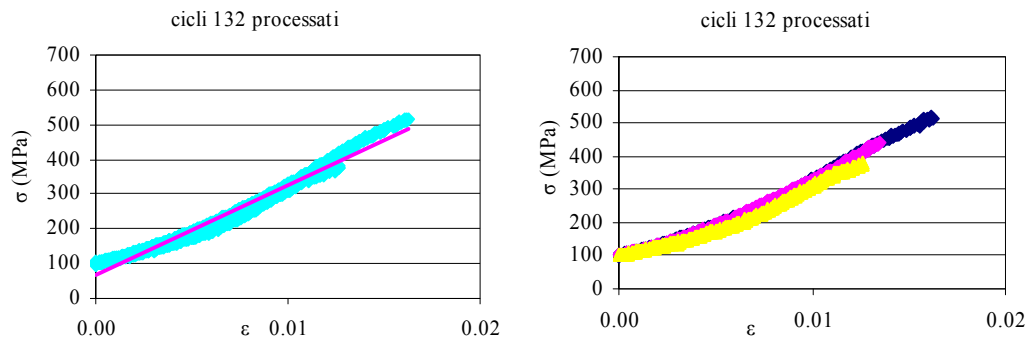


Figura 36 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a compressione

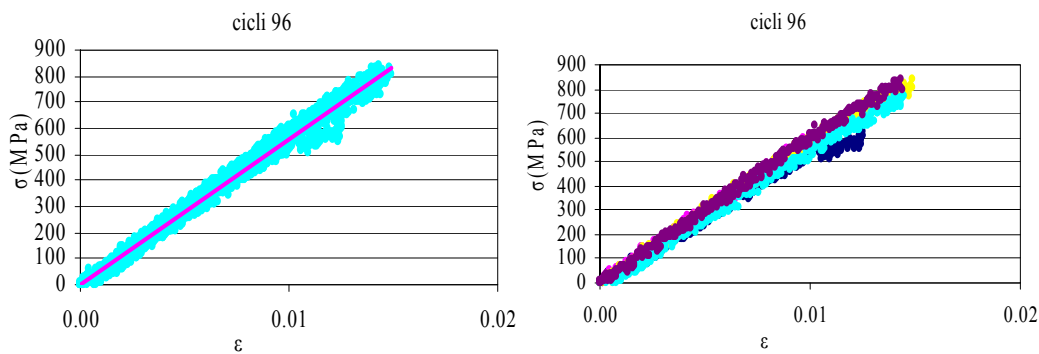


Figura 37 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a flessione

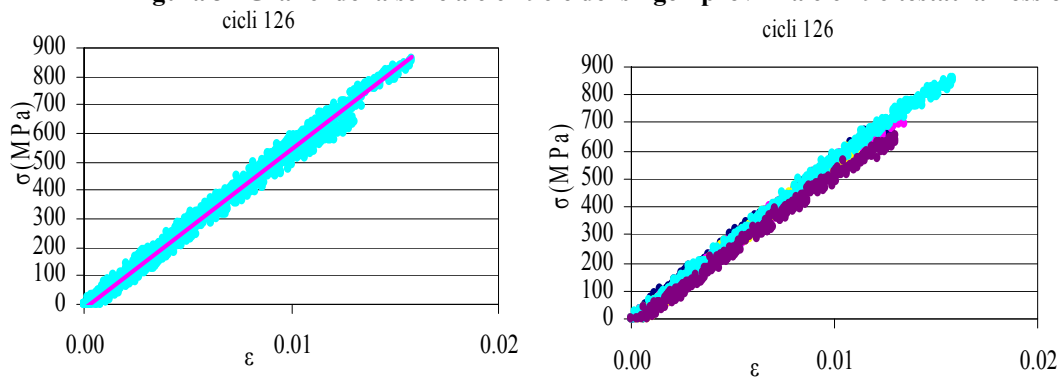


Figura 38 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a flessione

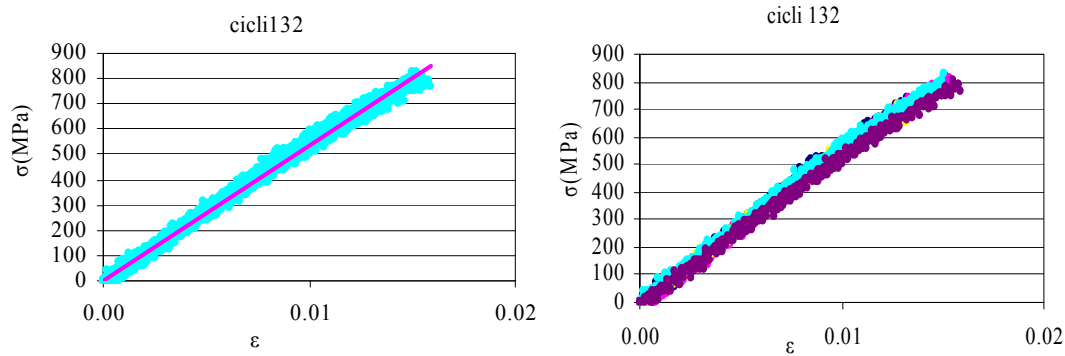


Figura 39 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a flessione

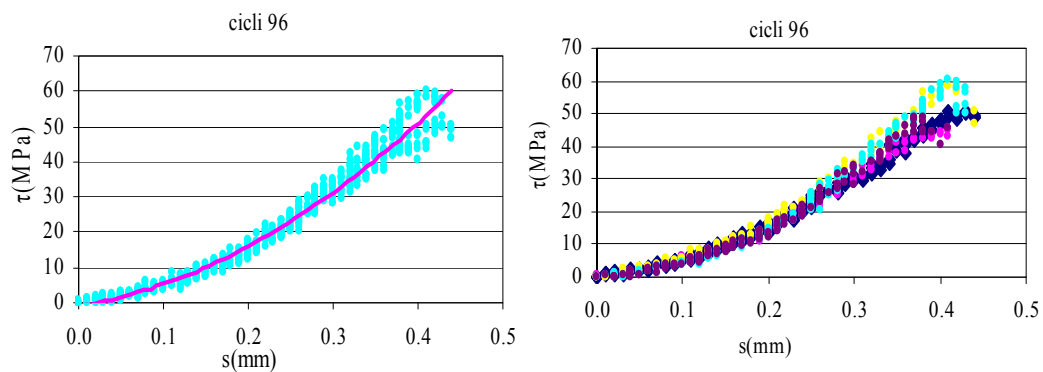


Figura 40 Grafici della serie a cicli 96 e dei singoli provini a cicli 96 testati a taglio

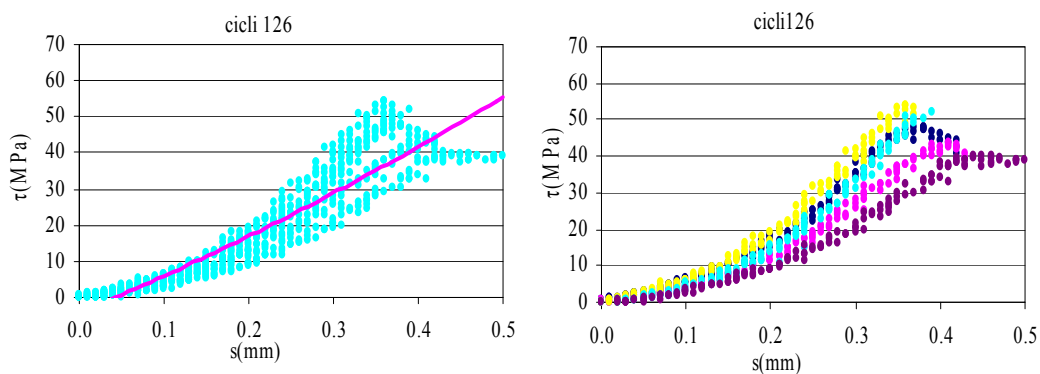


Figura 41 Grafici della serie a cicli 126 e dei singoli provini a cicli 126 testati a taglio

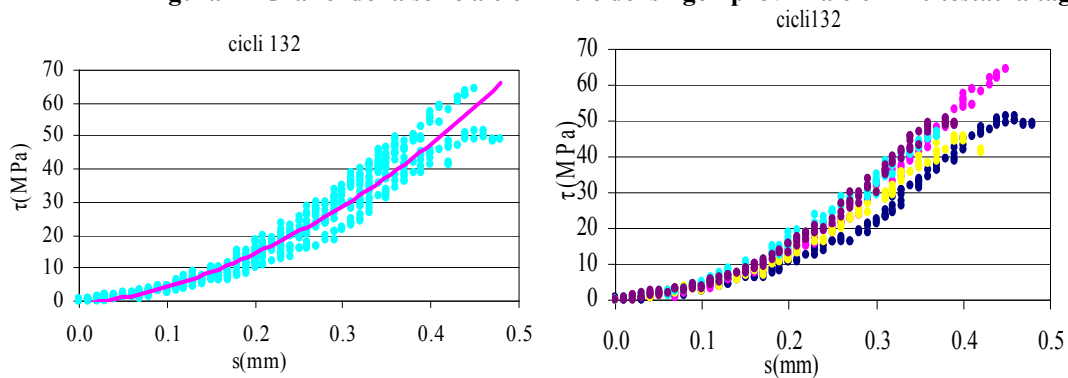


Figura 42 Grafici della serie a cicli 132 e dei singoli provini a cicli 132 testati a taglio

Successivamente, per ogni serie, si sono calcolati i valori medi di tensioni, deformazioni, moduli elastici e spostamenti; si sono riportati nei grafici seguenti, per evidenziarne l'andamento all'aumentare dei cicli termici e si sono tratte le conclusioni. Per ogni grandezza caratteristica vi sono due grafici: il primo con i valori medi e l'indicazione della deviazione standard di ogni serie, il secondo che mostra l'andamento vero e proprio.

I primi grafici riguardano le tensioni di compressione, nei cui valori non si notano variazioni significative, si parte da un valore iniziale di 450 MPa che successivamente scende quasi invariabilmente, se si considerano le deviazioni standard, per poi riassettarsi attorno a questo valore dai 66 cicli in poi. Questo indica che i cicli termici non hanno influenzato particolarmente le fibre.

Tali risultati sono in linea con la teoria, infatti le fibre hanno dimensioni microscopiche rispetto a quelle della matrice, quindi sono meno esposte alle condizioni esterne e la loro composizione le rende la parte più resistente del composito.

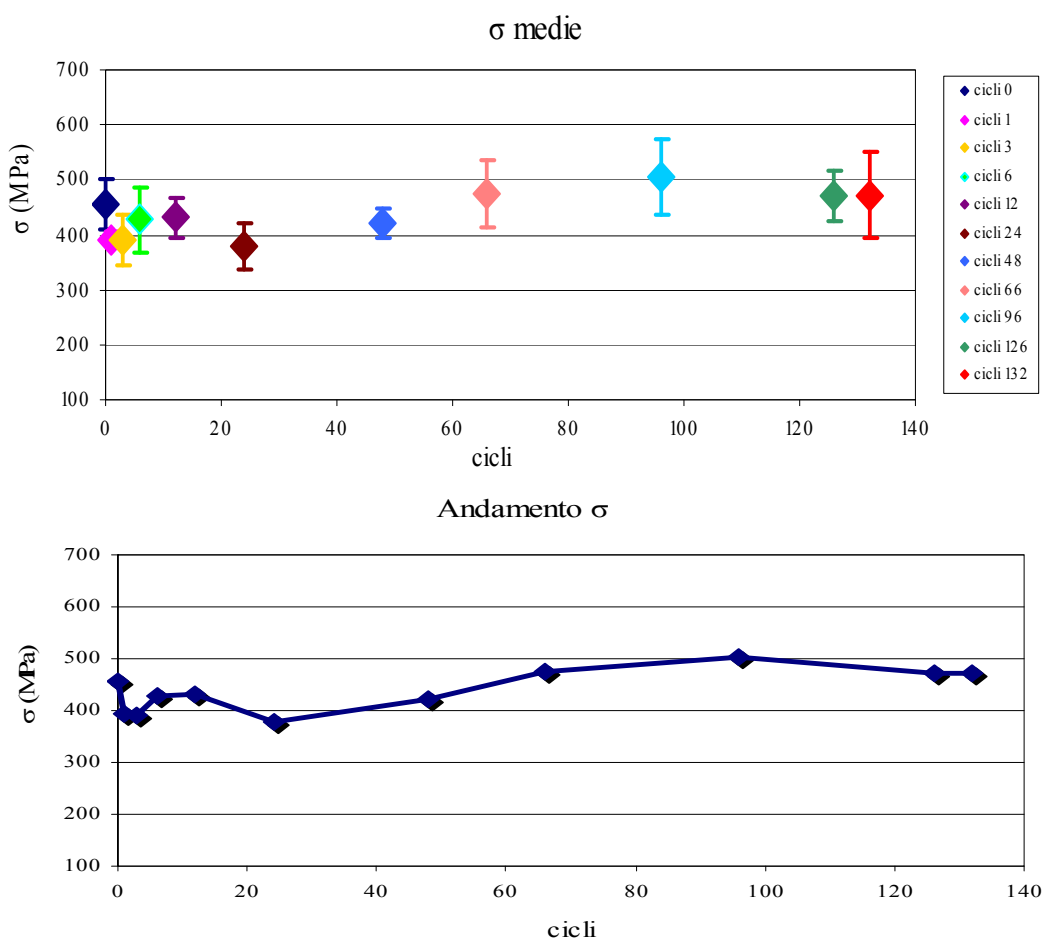


Figura 43 Grafici degli andamenti delle tensioni di rottura a compressione

I successivi grafici riportano i moduli di elasticità, E (GPa), a compressione.

Sebbene si noti un leggerissimo decadimento, da 30 a 25 GPa, soprattutto nelle prime fasi della fatica termica, per poi avere un assestamento attorno ai 25 GPa, probabilmente questo è dovuto a un indebolimento della matrice, infatti, essendo invariate le tensioni sopportate dalle fibre, questa piccola variazione del 16% è imputabile alle tensioni residue lasciate dai cicli termici nella matrice, che è comunque responsabile della trasmissione dei carichi e di tenere compatte le fibre del composito.

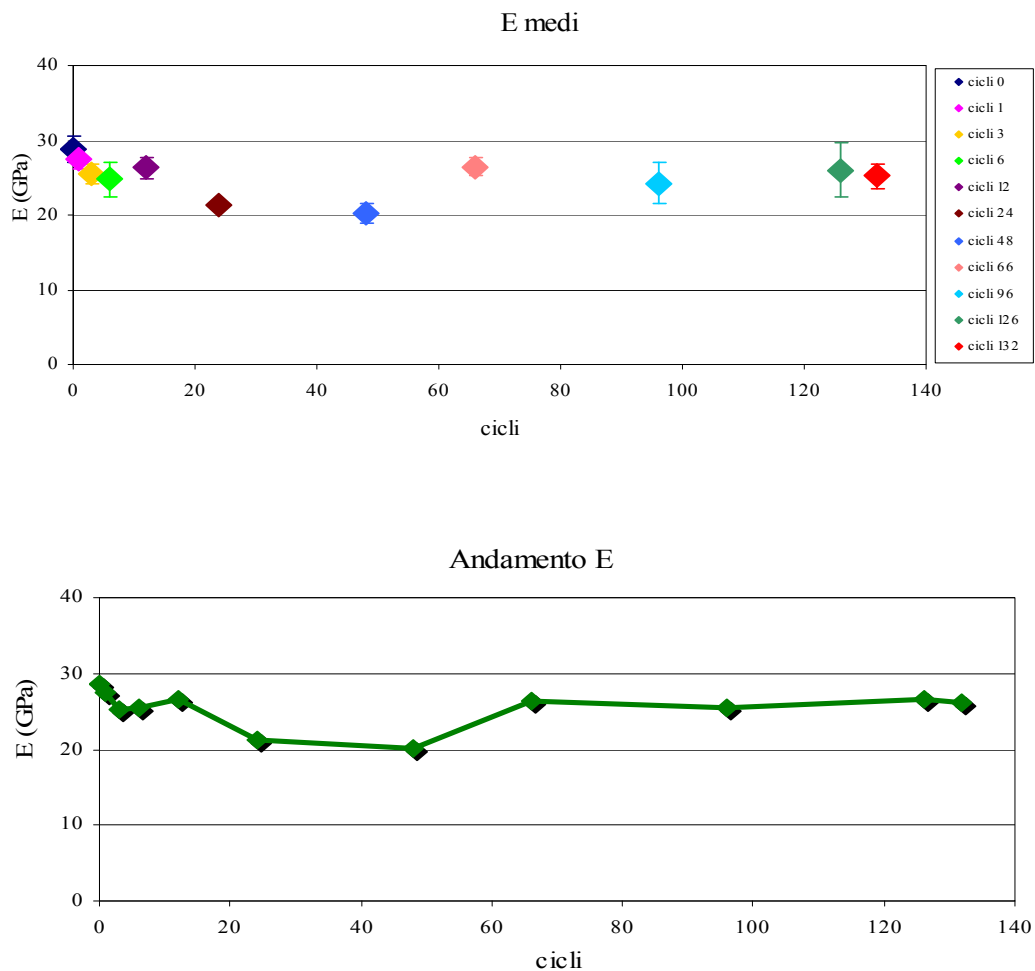


Figura 44 Grafici dell'andamento del modulo di elasticità a compressione

Di seguito vi sono i grafici delle tensioni di rottura a flessione. Queste risultano essere abbastanza costanti ed in linea col precedente studio, infatti i valori rilevati, che nelle prime fasi erano di 900 MPa, alla fine si portano attorno agli 800 MPa, rispettando il comportamento delle fibre riscontrato anche a compressione, con una variazione del 11%.

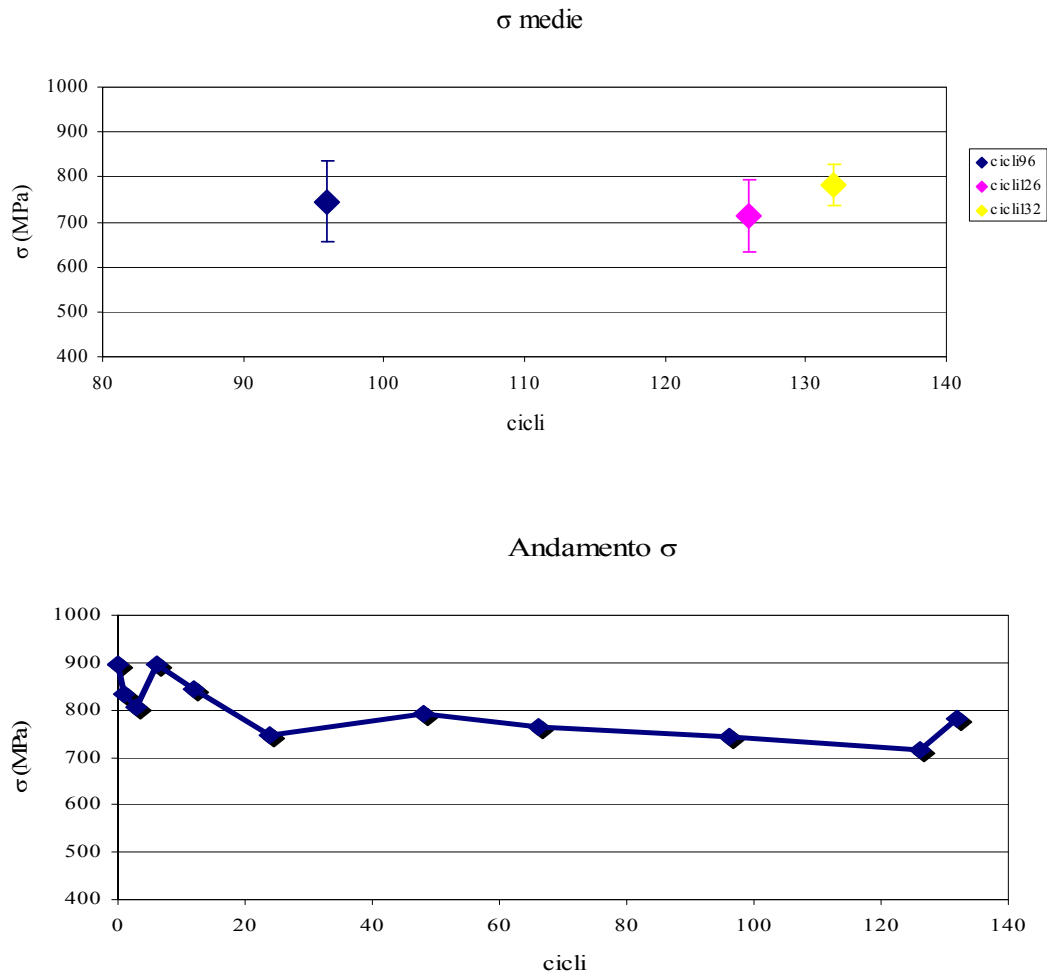


Figura 45 Grafici dell'andamento delle tensioni di rottura a flessione

Per quanto riguarda le deformazioni a flessione prima della rottura, si nota dapprima una crescita, in linea con la iniziale plasticizzazione della matrice, poi si ha un decadimento che implica infragilimento, quindi a pari tensioni e resistenza si raggiunge prima la rottura. Questo fenomeno verrà approfondito nell'elaborazione dei risultati della prova di taglio.

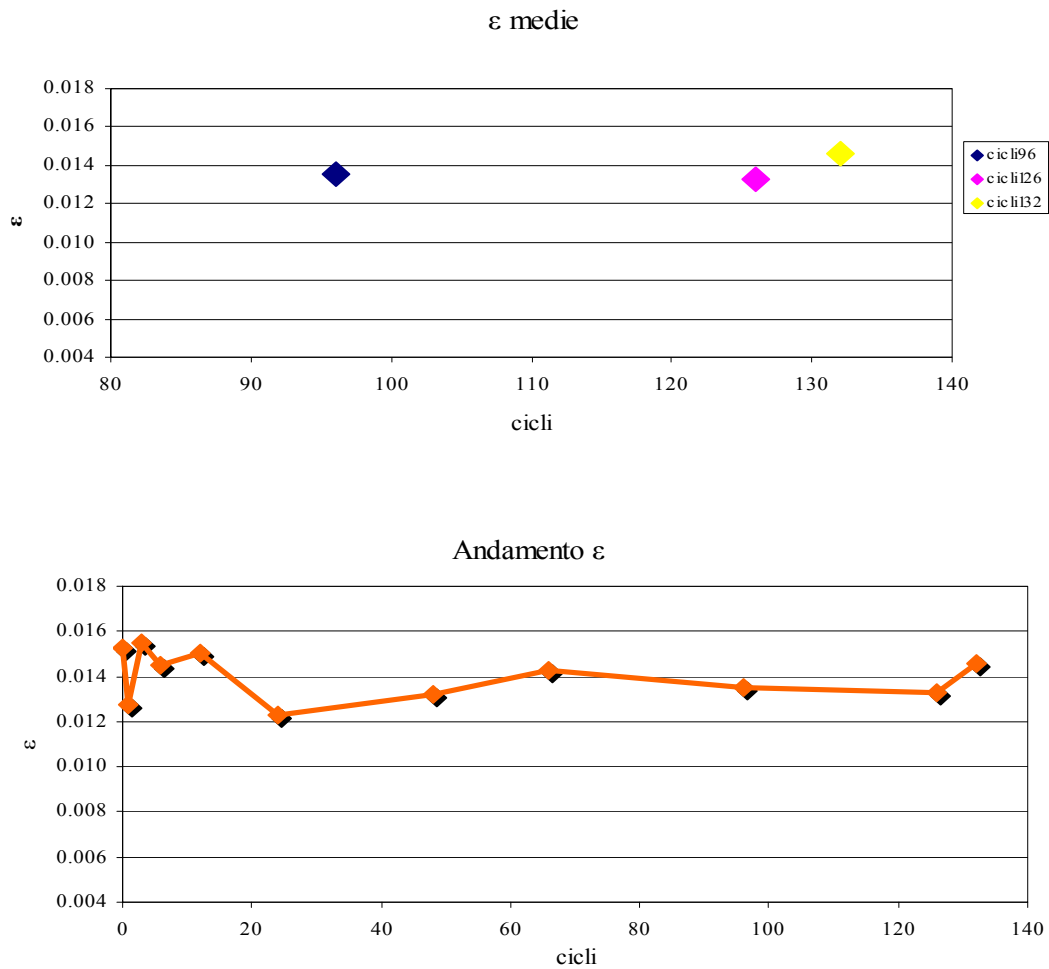


Figura 46 Grafici dell'andamento delle deformazioni massime a flessione

Nei successivi grafici si nota un decadimento più deciso del modulo di elasticità a flessione. Partendo da un valore di 75/80 si scende fino a 55 GPa, con una variazione del 26/30%, quindi, supponendo un utilizzo oltre questi cicli termici, si prevede un ulteriore infragilimento del composito, dovuto maggiormente al degrado della matrice, il quale resisterà circa alle stesse tensioni, ma per minor tempo.

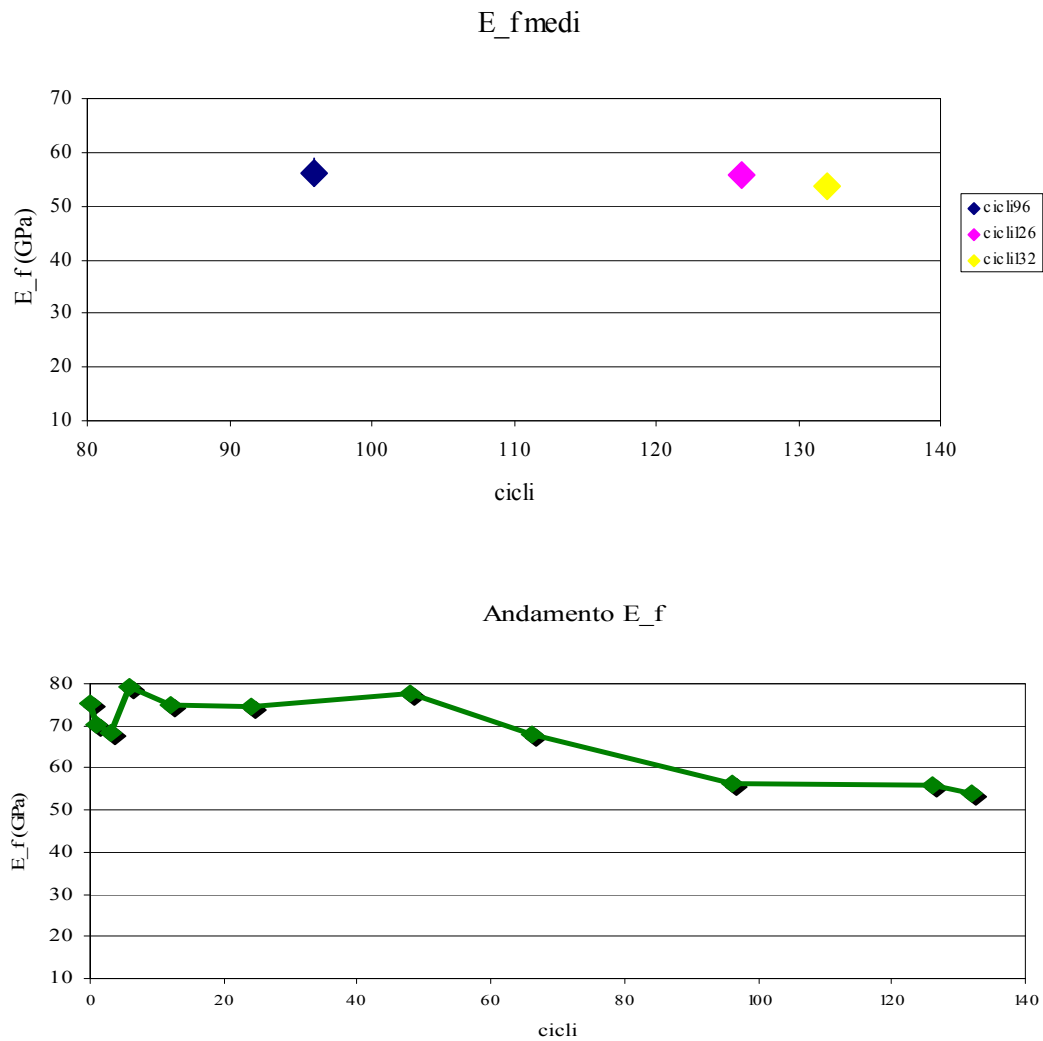


Figura 47 Grafici dell'andamento del modulo di elasticità a flessione

Successivamente si riportano i grafici ricavati dalle prove di taglio interlaminare, quindi si inizia lo studio delle proprietà della matrice.

I valori delle tensioni massime, registrate dopo i primi step di ciclaggio, subiscono un abbassamento del valore del 16% circa, passando da picchi di 60 fino a 50 MPa.

Inoltre, nelle prime prove si nota un assestamento intermedio delle tensioni, visibile sui grafici come un plateau. Questo consente una redistribuzione delle tensioni, che porta a una deformazione maggiore del composito prima della rottura. Tale fenomeno è legato alla plasticità del composito, quindi in particolare della resina costituente della matrice, ed aiuta la resistenza del CFRP. Dopo i 3 cicli, a partire dai 6, il fenomeno scompare, a significare un irrigidimento della matrice e minore resistenza a deformazione. Infatti nei primi cicli i layer subiscono assestamenti sempre più vicini alla rottura, mentre successivamente l'assenza di plasticità non gli consente spostamenti relativi, accumulano tensioni crescenti e culminano in una rottura precoce.

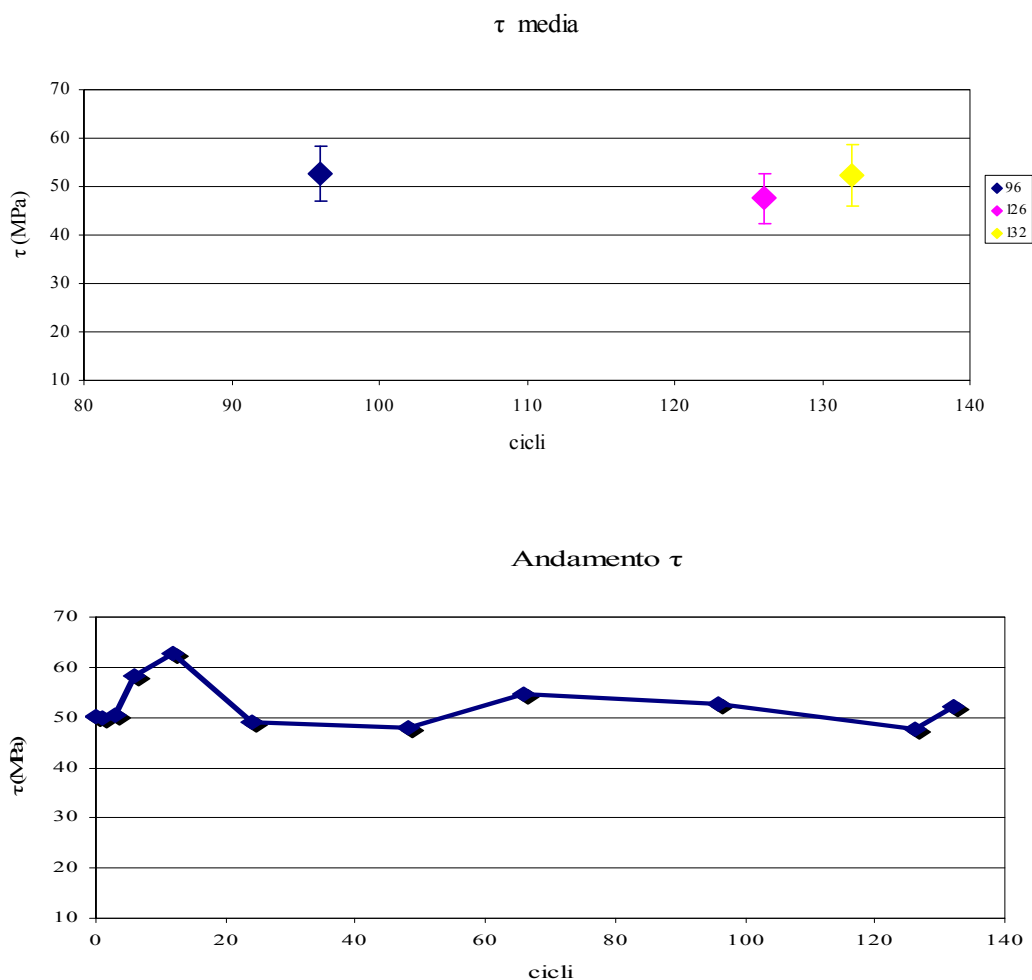


Figura 48 Grafici dell'andamento delle tensioni di rottura a taglio interlaminare

Gli spostamenti rispecchiano il comportamento del composito, partono da un picco di 0,5 mm e si assestano attorno a 0,4mm, diminuendo quindi del 20%, rimanendo in linea con tutti i risultati.

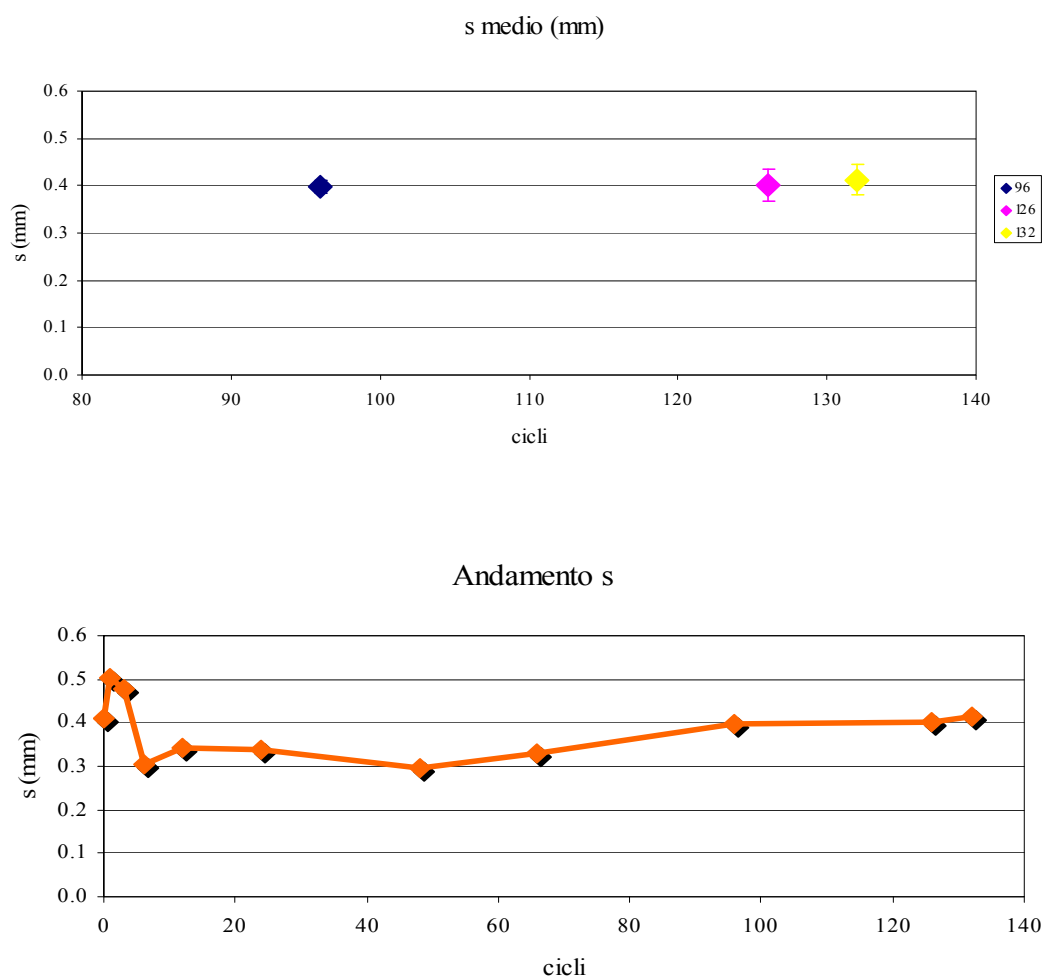


Figura 49 Grafici dell'andamento degli spostamenti massimi nella prova di taglio

CAPITOLO 4 Conclusioni

Il problema da cui è nata questa tesi è di indagare gli effetti di decadimento, nei materiali compositi, dovuti all'effetto della variazione ciclica della temperatura.

Si sono prese in considerazione condizioni di lavoro lontane dalla temperatura di transizione vetrosa, per studiare il comportamento in range di temperatura spazzati dalle applicazioni tecnologiche aerospaziali e navali di interesse.

Mentre in esercizi vicini alla T_g è chiaro il comportamento dei materiali termoplastici, rammollimento, e termoindurenti, degradazione; a livelli più bassi, il comportamento è poco definito e meno visibile, ma il ripetersi di tali variazioni ambientali snerva e degrada comunque molto i compositi.

Il fenomeno della fatica termica è correlato alle temperature massime raggiunte, ma anche alla differenza applicata fra i due picchi caldo-freddo.

Per studiare il fenomeno nel modo più completo possibile, si è scelto di fare prove che indicassero lo stato fibroso del composito, quali la compressione e la flessione su tre punti, e una prova che fornisse indicazioni sullo stato della matrice, cioè la prova di taglio interlaminare.

Prendendo in considerazione cicli da $+80^\circ$ a -20° C, si è notato che la matrice è l'elemento che subisce una maggiore degradazione, in quanto è la parte più esposta del composito e in più, essendo nel nostro caso una resina polimerica, è particolarmente influenzata soprattutto dalla temperatura massima raggiunta.

Questo è evidenziato dall'abbassamento lento, ma progressivo, della tensione massima sopportata a taglio, soprattutto a partire dai sei cicli in poi.

All'opposto, le fibre non sono quasi influenzate dalle variazioni cicliche di temperatura. Infatti, esse sono la parte più resistente del composito ed anche la più interna, quindi sono meno esposte a radiazioni e cambiamenti climatici. Tuttavia, il continuo susseguirsi di espansioni e restrizioni, lascia stress residui, che fanno lentamente ridurre la tensione massima sopportata dalle fibre.

Questo è dovuto all'influenza della matrice sull'intero comportamento del composito, in quanto, essendo comunque responsabile del trasferimento carichi e del mantenimento delle fibre in posizione e protette, una degradazione della matrice si riflette, seppur minimamente, nel comportamento delle fibre, sottoponendole a maggiori sforzi.

Un aspetto interessante è rappresentato dai moduli elastici flessionali, che hanno un andamento fortemente decrescente.

Unito a spostamenti e deformazioni minori, questo rimanda ancora una volta a un decadimento della matrice.

Dai presenti studi si ricava che un modo per ridurre gli effetti dei cicli termici potrebbe essere quello di utilizzare compositi con strati sempre più sottili, per incrementare la componente fibrosa e ridurre il volume necessario di resina.

Un'alternativa è unire materiali con CTE simili, di modo che, nel passaggio fra le temperature, le espansioni e contrazioni siano simili e non generino particolari tensioni residue.

In futuro sono previste prove di impatto e di fatica, per completare, anche sotto l'aspetto energetico, il comportamento dei CFRP, sempre trattati a cicli termici.

Di molto interesse sarebbe anche studiare l'effetto dell'assorbimento dell'umidità, altra maggiore causa di decadimento dei compositi, presente in quasi tutti gli ambienti di applicazione e di difficile eliminazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fiber-reinforced composites, materials, manufacturing and design, P.K.Mallik, CRC Press, Taylor & Francis Group
- [2] I materiali compositi, G.Caligiana, F.Cesari, Pitagora editrice Bologna
- [3] Detection of localized heat damage in a Polymer Matrix Composite by thermo-elastic method (preprint), John Welter, Shamachary Sathish, Erik Ripberger, and Eric Lindgren
- [4] Effect of thermal aging and fatigue on failure resistance of aerospace composite materials, K. Giannadakis and J. Varna
- [5] Some aspects of interlaminar degradation in composites, Alberto Corigliano, Olivier Allix
- [6] Thermal fatigue in Carbon Fibre Polymer-Matrix Composites, Monitored in Real Time by Electrical Resistance Measurements, Shoukai Wang and D.D.L.Chung
- [7] Degradazione dei Polimeri, Carlo Santulli, Università di Roma – La Sapienza, Dipartimento di Ingegneria Elettrica
- [8] Physical aging in plastics and other glassy materials, L.C.E.Struik Central Laboratorium TNO, Delft, The Netherlands
- [9] Tecnologie e materiali aerospaziali, G. Sala, L. di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale, Politecnico di Milano
- [10] Materiali Compositi: sviluppi e prospettive, G.Carotenuto, M. Giordano, L. Nicolais, Università di Napoli
- [11] Materiali compositi, Andrea Cantella, Francesco Colombo
- [12] Composites manufacturing, materials, product and process engineering, Sanjay K. Mazumdar, CRC Press Taylor & Francis Group.
- [13] I materiali compositi nei mezzi di trasporto, F. Grasso - C. Calabretta
- [14] An analytical–numerical framework for the study of ageing in fibre reinforced polymer composites, Branca F. Oliveira, Guillermo J. Creus, department of civil engineering, CEMACOM
- [15] Mechanics of composite materials, Robert M. Jones, Taylor & Francis Inc.
- [16] Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites, M.P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, A. Crespy

RINGRAZIAMENTI

Arrivata a questo importante traguardo nel mio cammino, un pensiero per le persone che mi hanno accompagnato!

Ringrazio i professori, che mi hanno guidato in questo percorso ed in particolare il professor Lorenzo Donati, sempre disponibile e dispensatore di buoni consigli e Paolo Proli, che mi ha supportato nelle prove sperimentali a MasterLab.

Ringrazio la mia famiglia, che mi ha sostenuto, ma anche spronato (soprattutto Danny, ultimo arrivato, già preferito da tutti perché è il maggior dispensatore d'affetto, che mi ascoltava ripetere acciambellato sul divano!).

Ringrazio Chiara, Cinzia e Claudia, conosciute su diversi banchi di scuola, ma che si sono rivelate poi compagne di vita preziose.

Ringrazio Claudio, sostenitore, a volte suo malgrado, di una universitaria con cambi d'umore frequenti!

Ringrazio Fle, Caterina, tutti i miei amici con cui condivido scout, teatro a tanto altro, che mi hanno allietato nel percorso!!

Ringrazio i miei primi (2006/2007) e ultimi (2009/2012) compagni di “classe”, nonché, come li chiamo io, dispensatori di ingegneria sottobanco (appunti s'intende!!), e di amicizia: Ricky, Tony, Fabio, Michael, Daniela, Enrico, Nicolò, Andrea, Dave, Barbara, Francesca, Paolo.